

**Siliciumnitride und Sialone -
Untersuchungen im System Silicium -
Aluminium - Stickstoff - Sauerstoff**

Wolfgang Knies

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549025_0001

Siliciumnitride und Sialone -
Untersuchungen im System Silicium -
Aluminium - Stickstoff - Sauerstoff

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Wolfgang Knies
aus
Eglharting

München
1978

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Nagorsen

Tag der mündlichen Prüfung: 3.10.1978



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1974 bis September 1977 am Institut für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß, dem ich für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse danken möchte.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Rechenanlagen TR 440 und CYBER.

Von meinen Kollegen möchte ich besonders Herrn Dr. H.A.Graf für die Unterstützung bei den Strukturrechnungen danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	
-Inhaltsübersicht	1
-Einführung	8
Materialien und Methoden	
-Chemikalien	22
-Geräte	23
-Versuchsdurchführung	24
-Reaktionen unter ruhender Gasatmosphäre	24
-Versuchsaufbau bei Reaktionen unter Gasstrom	28
-Analysen	31
-Stickstoffbestimmung	32
-Bestimmung der Kationen	33
-Aufschluß	33
-Kationenbestimmung	35
-ESCA-Spektroskopie	36
-Röntgenographische Untersuchungsmethoden	37
-Pulverpräparate	37
-Einkristalle	38
-Intensitätsmessung und experimentelle F-Werte	38
-Rechnerische Methoden	41
-Temperaturfaktoren	43
-Richtigkeitsquotienten und Programme	44
Experimenteller Teil	46
-Ausnutzung des Hedvall-Effektes bei der Reaktion zwischen Siliciumnitrid und Aluminiumoxid	47
-Nitridierung von Metall-Metallnitrid-Gemischen	50
-Nitridierung von Siliciumnitrid-Aluminium-Gemischen	50
-Nitridierung von Silicium-Aluminiumnitrid-Gemischen	50

	Seite
-Nitridierung von Metallgemischen	51
-Nitridierung von Metall-Metall- oxidgemischen	57
-Nitridierung von Aluminium-Sili- ciumdioxid-Gemischen	57
-Nitridierung von Silicium-Alu- miniumoxid-Gemischen	58
-Nitridierung von Silicium-Alu- minium-Magnesiumoxid-Gemischen	58
-Nitridierung von Silicium-Sili- ciumdioxid-Gemischen	65
Diskussion der entstandenen Phasen	69
-Phasen mit Siliciumnitridstruktur	69
- α -Siliciumnitrid und α' -Sialone	70
- β -Siliciumnitrid und β' -Sialone	78
-Gemische von α' - und β' -Sialonen	88
-Andere Phasen	102
Einkristalluntersuchungen	111
- β -Siliciumnitrid	112
-Die Züchtung von Einkristallen der β -Phase und deren Wachstums- mechanismus	112
-Versuchsdurchführung	112
-Überlegungen zum Wachstum- mechanismus	114
-Analytische Bestimmungen	119
-Verfeinerung der Kristallstruktur des β -Siliciumnitrids mithilfe eines Einkristalls	122
-Strukturbeschreibung	127
-Strukturuntersuchungen an β' -Sialoneinkristallen	134
-Die Kristallstruktur der β' -Sialone	139
-Analytik	139
-Röntgenographische Untersuchungen	140
-Strukturberechnungen	141
-Beschreibung der Struktur	147

	Seite
- α -Siliciumnitrid	150
-Eigene Versuche der Kristall- zuchtung	153
-Analytische Bestimmungen	154
-ESCA-Spektroskopie	155
-Überlegungen zum Wachstum der α -Siliciumnitridkristalle	156
-Röntgenographische Untersuchungen	160
-Strukturuntersuchungen in der Raumgruppe P31c	161
-Beschreibung der Struktur	167
-Vergleich der Silicium-Stickstoffbin- dungslängen mit denen anderer Silicium- Stickstoff-haltiger Verbindungen	182
-Vergrößerung der Bindungslängen bei β' -Sialonen	188
Literaturverzeichnis	190
Anhang	197

Einleitung

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einbau von Fremdatomen in das Gitter von Siliciumnitrid untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei die Aufnahme von Sauerstoff, Aluminium und Magnesium in α - und β -Siliciumnitrid. Eine kritisch vorgenommene Durchsicht der Literatur zeigte, daß die dort angegebenen Gitterdimensionen und Atomparameter stark voneinander abweichen. Die Differenzen liegen außerhalb der Fehlergrenzen. Aus diesem Grund wurden auch die Grundverbindungen α - und β -Siliciumnitrid möglichst rein dargestellt und in die Untersuchungen mit einbezogen. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- 1) Siliciumnitrid nimmt außerordentlich leicht Sauerstoff auf. Unter den Darstellungsbedingungen kann sogar Korund (α - Al_2O_3) als Sauerstoffquelle dienen. Dabei muß man annehmen, daß der Sauerstoff anstelle von Stickstoff in das Gitter eingebaut wird. Dies scheint im Widerspruch mit der Oxidationsbeständigkeit von Siliciumnitridpräparaten zu stehen. Offensichtlich erfolgt der Sauerstoffeinbau nur während der Bildung des Nitrids. Fertiges Nitrid wird anscheinend zunächst oberflächlich oxidiert. Die Oberflächenschicht wirkt dann als eine Art Schutzschicht. Die Umwandlung des Nitrids in das Oxid ist mit einer Volumenzunahme von 72.25 bis 85.30 %, bezogen auf das Nitrid verbunden.

- 2) Mechanische Gemenge von Siliciumdioxid- und Siliciumteilchen geben bei der Nitridierung bei Temperaturen von über 1450°C sauerstoffhaltige Siliciumnitridphasen; der Sauerstoff ist hier gleichmäßig auf Anionengitterplätzen verteilt. Wenn viel Siliciumdioxid zugegen ist, wird bevorzugt β -Siliciumnitrid gebildet.
- 3) β -Siliciumnitrid-Einkristalle entstehen reproduzierbar bei raschem Aufheizen von Silicium im Siliciumnitridtiegel im Stickstoffstrom bei Temperaturen über 1350°C. Analytische Untersuchungen ergaben, daß diese Kristalle zwar Aluminium-frei, aber nie frei von Sauerstoff hergestellt werden konnten. Oxidische Zusätze im Ausgangsgemisch führten nicht zur Bildung der α -Phase. Dieser Befund ist - gemessen an den Annahmen in der Literatur - überraschend, weil die β -Form trotz Sauerstoffeinbaues entsteht. Die Mehrzahl der Autoren nimmt nämlich an, daß das β -Siliciumnitrid die reine Phase darstellt, während das α -Siliciumnitrid als Sauerstoff-haltige Form formuliert wird.
- 4) Analysen an ausgewählten Einkristallen ergaben die Formel



Die Frage, ob Leerstellen im Kationenteilgitter oder Anionen auf Zwischengitterplätzen vorliegen, konnte nicht sicher entschieden werden. Die Annahme von unbesetzten Kationenplätzen steht mit den experimentellen Fakten besser im Einklang.

- 5) Die Gitterkonstanten der β -Siliciumnitrid-Einkristalle $\text{Si}_{5.92}\text{N}_{7.68}\text{O}_{0.32}$ wurden bestimmt zu

$$a = 7.616 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b = 2.916 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

Sie sind größer als die Mehrzahl der in der Literatur angegebenen Werte.

- 6) Die Verfeinerung der Strukturbestimmung mithilfe von 521 symmetrieunabhängigen Reflexen, die an einem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen worden waren, wurde bei Richtigkeitsquotienten von

$$R = R_W = 4.64 \%$$

$$R_G = R_M = 4.73 \%$$

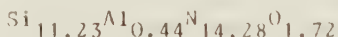
abgebrochen. Die gegenüber der Literatur verbesserten Atomparameter ändern zwar nichts am grundsätzlichen Strukturmodell, haben aber entscheidende Konsequenzen für Feinheiten und für die Diskussion der Bindungsverhältnisse:

Nach den älteren Strukturbestimmungen sind nur zwei von acht Stickstoffatomen der Elementarzelle planar von drei Siliciumatomen umgeben, die restlichen sind stumpf-pyramidal koordiniert. Die eigene Strukturuntersuchung zeigt, daß alle Stickstoffatome eine planare Umgebung von drei Siliciumatomen aufweisen, sodaß man für den Stickstoff sp^2 -Hybridisierung und für alle Stickstoff-Silicium-Bindungen einen p_{π} - d_{π} -Doppelbindungsanteil diskutieren muß.

- 7) α -Siliciumnitrid-Einkristalle entstehen reproduzierbar beim Erhitzen von Silicium auf etwa 1400°C bei niedrigem Stickstoffpartialdruck, wie er etwa durch die thermische Zersetzung von Magnesiumnitrid eingestellt werden kann. Magnesium wird hierbei nicht in das Kristallgitter aufgenommen. Aluminium und Sauerstoff können eingebaut werden, wenn im Korundschiffchen gearbeitet wird. Ob der Einbau von Sauerstoff eine notwendige Voraussetzung zur Bildung der α -Phase ist, konnte nicht entschieden werden.

Die α -Siliciumnitrid-Kristalle trugen an ihrer Spitze meist noch Siliciumkugeln. Sie sind daher wahrscheinlich nach einem VLS-Mechanismus entstanden.

- 8) Aus Analysen wurde für die Kristalle der α -Form die Formel



gefunden. Auch hier liegt nahe, daß die Abweichung vom idealen Verhältnis (Si/Al) : (N/O) = 12 : 16 durch Lücken im Kationenteilgitter kompensiert wird.

- 9) Die Gitterkonstanten der vorgenannten Kristalle der α -Phase wurden bestimmt zu

$$a = 7.788 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 5.645 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Das Elementarzellenvolumen ist mit $296.5 \text{ \AA}^3$ deutlich größer als die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Volumina.

- 10) Die großen Schwankungen der Gitterkonstanten in der Literatur ließen eine neuerliche Verfeinerung der Struktur als angebracht erscheinen. Sie wurde mithilfe von 536 symmetrieunabhängigen Reflexen durchgeführt und wurde abgeschlossen, nachdem Richtigkeitsquotienten von

$$R = R_W = 8.04 \%$$

$$R_G = R_M = 11.21\%$$

erreicht worden waren. Gegenüber früheren Untersuchungen wurden Abweichungen in den Atomparametern gefunden, die außerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegen, die aber nichts am Gesamtbild der Struktur ändern.

Im Gegensatz zur β -Phase ergibt auch die neue Strukturverfeinerung, daß in der α -Phase die Stickstoffatome schichtweise planar bzw. stumpf-pyramidal von

drei Siliciumatomen koordiniert sind. Da alle Silicium-Stickstoffbindungen gegenüber den für kovalente Einfachbindungen errechneten Längen deutlich verkürzt sind, muß in allen Fällen ein partieller Doppelbindungsanteil berücksichtigt werden.

- 11) Zahlreiche Versuche wurden den Sialonen gewidmet. Diese Sialone (Silicium-Aluminium-Oxid-Nitride mit Siliciumnitridstrukturen) haben in letzter Zeit als potentielle neue Werkstoffe Beachtung gefunden. Die eigenen Versuche haben gezeigt, daß solche Sialone nicht nur durch Heißpressen von Siliciumnitrid- und Aluminiumoxid-Gemengen entstehen. Sie bilden sich auch direkt aus den Elementen Silicium, Aluminium und Stickstoff im Korundschiffchen, das als Sauerstoffquelle dient, bei Temperaturen über 1400°C. Aus diesem Ausgangsgemisch entstehen nur β' -Sialone. α' -Sialone werden - meist im Gemenge mit den β' -Modifikationen - erhalten, wenn zusätzlich noch Magnesium eingesetzt wird. Bei dieser Reaktion besitzt die Temperatur entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung: Bei Temperaturen von etwa 1450°C entstehen reine β' -Sialone, unterhalb dieser Temperatur Gemenge von α' - und β' -Sialonen.
- 12) Die Gitterdimensionen von α' -Sialonen sind weitgehend unabhängig vom Fremdionengehalt. Im Gegensatz dazu erhöht sich bei β' -Sialonen die Elementarzellengre mit dem Gehalt an Fremdionen. Man kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich hierbei um eine kontinuierliche Mischkristallreihe handelt.
- 13) Die Grenzen der Mischbarkeit konnten aus den analytischen Untersuchungen noch nicht abgesteckt werden. Neben einer Reihe der allgemeinen Formel $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x$, in der alle (Si/Al) - und (N/O) - Plätze besetzt sind,

scheint sehr viel häufiger eine andere Reihe mit Leerstellen im (Si/Al)-Teilgitter aufzutreten. Diese ist bisher in der Literatur noch nicht diskutiert worden.

- 14) Chemische Analysen der Sialone sind erschwert, bzw. zum Teil sogar unbrauchbar, weil die Kristalle häufig mit einer Deckschicht überzogen sind. An Sialon-Einkristallen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß diese Deckschicht kristallin sein kann. Die Gitterdimensionen der kubischen Deckschicht sind etwa gleich groß wie die der Spinelle.

- 15) Die Gitterkonstanten eines β' -Sialon-Einkristalls wurden bestimmt zu

$$a = 7.732 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c = 3.015 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Das daraus resultierende Elementarzellenvolumen von $156.1 \text{ \AA}^3$ ist relativ groß und weist auf einen sehr hohen Fremdionengehalt hin.

- 16) Mit Hilfe von 725 symmetrieeunabhängigen Reflexen, die an einem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen worden waren, wurde die Struktur eines β' -Sialonkristalls solange verfeinert, bis Richtigkeitsquotienten von

$$R = R_W = 5.18 \%$$

$$R_G = R_M = 5.26 \%$$

erhalten worden waren. Es ergab sich eine dem β -Siliciumnitrid analoge Struktur; die Atomparameter weichen nur wenig von denen des reinen β -Siliciumnitrids ab. Die Unterschiede liegen aber außerhalb der Fehlergrenzen. Die Koordinationspolyeder sind erwartungsgemäß stärker verzerrt als in den reinen Nitridphasen;

ob die Struktur zentrosymmetrisch ($P6_3/m$) oder nicht-zentrosymmetrisch ($P6_3$) beschrieben werden muß, konnte nicht mit letzter Sicherheit entschieden werden.

Auffallend sind die großen anisotropen Temperaturfaktoren der Atome; sie sind bis zu einer Zehnerpotenz größer als im β -Siliciumnitrid.

- 17) Die Phasenanalyse von Gemengen von α' - und β' -Sialonen gestaltet sich wegen der Texturanfälligkeit der Präparate sehr schwierig. Bei geeigneter Präparation konnte bestenfalls eine Genauigkeit von 20 % der Einzelwerte bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen erreicht werden. Die Analyse von Phasengemengen mit hohen α' -Sialonanteilen ergab im Vergleich zu anderen Präparaten höhere Stickstoffgehalte, was im Widerspruch zur Literatur steht, wo die β -Phase als weniger mit Sauerstoff verunreinigte Phase betrachtet wird.
- 18) Aus fremdionenreichen Ausgangsgemischen entstanden Silicium-Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Präparate, die nicht mehr in einem der Siliciumnitridgitter kristallisierten. Darunter waren Präparate, deren Röntgendiagramme sich orthorhombisch indizieren ließen, während einige andere auch hexagonal indizierbar waren. Daneben traten aber auch spinellartige Phasen auf. Eine Deutung dieser Untersuchungen war nicht willkürfrei möglich, da die Präparate zu einem großen Teil nicht phasenrein anfielen. Strukturelle Untersuchungen scheiterten daran, daß die Röntgendiagramme der nur in Pulverform anfallenden Präparate sehr linienarm waren.

Einführung

Siliciumnitrid wurde zum ersten Mal 1859 erwähnt. Deville und Wöhler glaubten, es durch Erhitzen (1) von Silicium im Koksfeuer dargestellt zu haben. 1881 wiesen jedoch Schützenberger und Colson (2) nach, daß dieses Präparat zusätzlich Kohlenstoff enthielt. Für das von ihnen hergestellte Siliciumnitrid forderten sie eine Summenformel von Si_2N_3 .

Die Bestimmung der Stöchiometrie bereitete lange Zeit Schwierigkeiten, da Siliciumnitrid außerordentlich reaktionsträge ist und zudem Siliciumoxynitride bildet. Deshalb ist zu verstehen, daß nach 1910 Siliciumstickstoffverbindungen mit Stöchiometrien von SiN oder Si_2N_3 vermutet wurden (3), obwohl schon 1903 von Blix und Wirbelhauer (4) die richtige Zusammensetzung von Si_3N_4 berichtet wurde.

Erst in den letzten Jahren gewann Siliciumnitrid wieder Interesse. Grund hierfür war die mögliche Bedeutung als temperaturbeständiger, hochfester Werkstoff. Untersuchungen hierzu sind auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Lange Zeit wurden für die meisten Anwendungsgebiete metallische Werkstoffe keramischen vorgezogen, da diese einerseits schlechtes Bruchverhalten und keine plastischen Eigenschaften aufwiesen, andererseits die Kosten, mit denen die Fertigung keramischer Bauteile verbunden ist, relativ hoch sind. Deshalb versuchte man zunächst, Metalle und Keramiken miteinander zu kombinieren, als man nach Materialien suchte, die bei Temperaturen über 1000°C noch hohe Festigkeit besitzen. Jedoch auch diese Werkstoffe, Cermets genannt, erfüllten nicht die Erwartungen, da meist dann schlechte Wärmeschockbeständigkeit vorlag, wenn die benötigte Oxidationsbeständigkeit erreicht war.

Da bei Gasturbinen eine Temperatursteigerung von 1000°C auf 1120°C zu einer 10%igen Verringerung des spezifischen Brennstoffverbrauchs und zu einer 22%igen Verringerung des spezifischen Luftverbrauchs führt (5), werden hier hohe Fertigungskosten in Kauf genommen, da die Betriebskosten stark zurückgehen. Aber weder Metalle noch Legierungen oder Cermets waren für die Verwendung in Gasturbinen geeignet. Deshalb wurde in den letzten Jahren die Erforschung keramischer Werkstoffe intensiviert.

Im allgemeinen weisen keramische Werkstoffe neben einer höheren Temperaturbeständigkeit auch eine bessere Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien auf. Dies ist bei der Verwendung von Keramik als Material zur Auskleidung von Verbrennungskammern von besonderem Interesse. Zudem wirkt sich in manchen Fällen das Fehlen plastischer Eigenschaften vorteilhaft aus, da Ermüdungserscheinungen infolge dauernder mechanischer Belastung weniger häufig auftreten.

Unter den bisher untersuchten Keramikwerkstoffen scheint Siliciumnitrid eine besondere Rolle einzunehmen, da es mehr als alle anderen Materialien derartige chemische und physikalische Eigenschaften in sich vereinigt, daß es für höher beanspruchte Maschinenteile geeignet erscheint. Außerdem ist Siliciumnitrid als synthetisches Material einfach herzustellen, da nur metallisches Silicium und Stickstoff bei höheren Temperaturen zur Reaktion gebracht werden müssen.

Untersuchungen ergaben eine Überlegenheit des Siliciumnitrids und des Siliciumcarbids anderen Materialien gegenüber vor allem bei der Verwendung als Werkstoff für Gasturbinen (6), (7), (8), (9), (10).

Doch auch für andere Gebiete wurde der Einsatz von Siliciumnitrid vorgeschlagen (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), zum Beispiel für viele Maschinen-

teile wie Kolbenringe und Brennkammern, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen.

Von Säuren wird Siliciumnitrid nicht nennenswert angegriffen; einzig gegenüber Flußsäure und stark basischen Lösungen und Schmelzen ist es unbeständig. Von Metallschmelzen wird es dann angegriffen, wenn das Metall ein stabileres Nitrid als Siliciumnitrid oder ein stabiles Silicid bildet. Da dies bei vielen unedlen Metallen wie Zinn, Zink oder Blei nicht der Fall ist, eignet sich Siliciumnitrid als Tiegelmaterial für Schmelzen dieser Metalle. Von großer technischer Bedeutung ist die Beständigkeit des Siliciumnitrids gegenüber Aluminiumschmelzen. Von einigen Autoren (13) wird sogar über eine Pumpe für flüssiges Aluminium berichtet, die völlig aus Siliciumnitrid gefertigt ist. Hierbei kommt diesem Material auch seine hervorragende Thermoschockbeständigkeit zugute.

Aus ihm hergestellte Formkörper sollen tausendmaliges Abschrecken von über 1000°C auf Raumtemperatur aushalten (12). Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt $3.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, bezogen auf die Kristallachsen (18), (19).

Aufgrund des guten Reibungsverhaltens wurde Siliciumnitrid auch zur Verwendung in Gleitlagern vorgeschlagen (16), (20), da selbst rotglühende Lager funktionsfähig bleiben sollen. Beim Vergleich feuerfester Materialien wurde festgestellt (14), daß nur Siliciumcarbid und Siliciumnitrid bei 1500°C noch eine Härte von über 100 kg/mm^2 aufweisen.

Das Wärmeleitvermögen ist abhängig vom Herstellungsverfahren. Bei geeigneter Verarbeitung kann sogar ein tieferer Wärmeleitfähigkeitskoeffizient als bei Quarz gemessen werden (13), (21).

Tabelle 1

Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten verschiedener
feuerfester Materialien (13) ($\text{cal}/(\text{cm sec } ^\circ\text{C})$)

Siliciumnitrid 2.3 g/cm^3	0.0044
Siliciumnitrid 2.5 g/cm^3	0.04
Aluminiumoxid SINTOX	0.054
Quarz	0.022
Graphit	0.3
Aluminium	0.500
Quarzglas	0.0035

In engem Zusammenhang mit dem Wärmeleitvermögen steht das elektrische Leitvermögen (22) (23). Reinstes Siliciumnitrid, das durch Pyrolyse in $1.5 \mu\text{m}$ starken Schichten hergestellt werden kann, besitzt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $4.1 \times 10^{16} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, der bei 600°C nur auf $1.6 \times 10^{13} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ zurückgeht. Deshalb kann Siliciumnitrid auch in integrierten Schaltkreisen als Isolator Verwendung finden (11).

Außer zu den schon erwähnten Zwecken wird Siliciumnitrid auch als mögliches Material für Laborartikel und Ofenauskleidungen geprüft (11).

Der Verwendung von Siliciumnitrid steht entgegen, daß es bis jetzt nicht direkt gesintert werden kann. Zur Formgebung finden daher Spezialverfahren Anwendung. Soweit nur Überzüge erwünscht sind, findet das Flammenspritzen Verwendung (24), z.B. für Hitzeschilder und Raketenspritzen. Größere technische Bedeutung scheinen nur Reaktionssintern und Heißpressen zu haben.

Das apparativ weniger aufwendige und deshalb billigere Verfahren des Reaktionssinterns hat den Nachteil, daß die Bruchfestigkeit der hergestellten Produkte meist nicht den Anforderungen entspricht. Bei diesem Verfahren

wird der gewünschte Gegenstand aus Siliciumpulver vorgeformt. Anschließend wird der Preßling bei hohen Temperaturen nitridiert. Da sich während der Reaktion sein Volumen ändert, kann die theoretische Dichte nicht erreicht werden. Es werden gasdurchlässige Produkte erhalten.

Porenfreie Materialien annähernd theoretischer Dichte erhält man durch Heißpressen von Siliciumnitrid. Die dazu benötigten Reaktionsbedingungen wie z.B. eine Temperatur von etwa 1700 bis 1800°C und ein Druck von etwa 150 at sind Grund dafür, daß man nach einer Vereinfachung dieses teuren und apparativ aufwendigen Verfahrens suchte. So werden dem α -Siliciumnitridpulver, das allein bei diesem Verfahren eingesetzt werden kann, Additive beigegeben. Man erhofft sich hierdurch eine ausreichende Dichte auch bei tieferen Temperaturen und Drücken zu erreichen. Die besten Ergebnisse erhielt man bei der Verwendung von Magnesiumoxid. Neuere Untersuchungen mit Yttriumoxid scheinen ebenfalls Verbesserungen zu ergeben.

Nach Meinung einiger Autoren tragen alle Siliciumnitridkörner an ihrer Oberfläche eine Oxidschicht (25). Diese soll mit Magnesiumoxid, unter Bildung von Forsterit Mg_2SiO_4 reagieren. Bei höheren Temperaturen bildet sich mit überschüssigem Siliciumdioxid eine Schmelze aus, die eine analoge Zusammensetzung wie der Enstatit $MgSiO_3$ aufweisen soll. Erst diese Schmelze soll die Diffusion und den Massentransport ermöglichen, während sich das α -Siliciumnitrid in das β -Siliciumnitrid umwandelt. Diese Phasenumwandlung soll nur erfolgen, wenn ein Druck angelegt wird (26). Während der Umwandlung könnten Fremdionen in das Kristallgitter der neu entstehenden Phase mit eingebaut werden. Dies wurde damit erklärt, daß α -Siliciumnitrid ein Oxynitrid sein soll (25) (27) (28). Während der Phasenumwandlung sollte Sauerstoff in Form von Siliciummonoxid ausgeschieden werden, das in einer amorphen Schicht die Nitridkörner

umhüllt. Die Bildung von Siliciummonoxid bei Phasenumwandlungen ohne Druck konnte jedoch nicht festgestellt werden (29). Untersuchungen von Yoshizo (30) weisen dagegen darauf hin, daß β -Siliciumnitrid als Oxynitrid anzusprechen ist.

Die Untersuchungen des Einflusses verschiedener Additive auf das Heißpressverhalten führte auch zur Entdeckung der Sialone (31) (32), Mischkristallen aus Siliciumnitrid und Aluminiumoxid. Die Eigenschaften dieser Verbindungsreihe bauen sich aus denen der einzelnen Bestandteile auf. Sie besitzen eine gegenüber Siliciumnitrid gleich gut gebliebene Oxidationsbeständigkeit, auch der lineare Temperatúrausdehnungskoeffizient ist nur unwesentlich niedriger (31).

Zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem Gehalt an Aluminium besteht ein linearer Zusammenhang (21). Der Wärmeausdehnungskoeffizient wird mit steigendem Fremdionengehalt größer. Dies bewirkt zusammen mit einem sehr geringem Wärmeleitvermögen ein schlechteres Thermoschockverhalten als das von heißgepreßtem Siliciumnitrid. In letzter Zeit wurde deshalb die Verwendung von Sialonen als Wkkrstoffe untersucht. Man erhofft sich von ihnen insbesondere eine Verbesserung der Sintereigenschaften.

Man kennt bis jetzt zwei Modifikationen des Siliciumnitrids, die α - und die β -Phase. Ihre Existenz wurde erst spät anhand röntgenographischer Untersuchungen von Glemser, Beltz und Naumann (33) festgestellt, da bei allen Synthesen durchwegs Gemische beider Phasen erhalten worden waren. 1952 veröffentlichten Leslie, Carroll und Fisher (34) das vollständige Pulverdiagramm der α -Phase, das der β -Phase wurde wenige Jahre später beschrieben (35).

Die erste Beschreibung der Struktur der beiden Siliciumnitridmodifikationen veröffentlichten 1957 Hardie und Jack (36), die neueste Strukturuntersuchung stammt aus dem Jahre 1975 von Kato und Mitarbeitern (37).

β -Siliciumnitrid ist isostrukturell mit dem Phenakit Be_2SiO_4 , dessen Struktur 1927 von Bragg (38) untersucht worden war. Für die α -Phase findet sich jedoch keine ähnlich aufgebaute Verbindung unter den Silicaten.

Von einigen Autoren wird die Meinung vertreten (25) (27) (28) (39), daß die α -Phase durch Sauerstoff stabilisiert wird. Der Sauerstoffgehalt soll in etwa 0.9 bis 1.48 % betragen, womit für diese Phase Summenformeln wie $\text{Si}_{11.4}\text{N}_{15}\text{O}_{0.3}$ oder $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ formuliert werden müßten. Dies ergab sich aus Strukturberechnungen von Wild, Grieson und Jack (27) (28).

Priest (40) und später Kato (31) konnten jedoch analytisch keine nennenswerte Sauerstoffaufnahme in das α -Siliciumnitridgitter feststellen. Sie bestimmten über Neutronenaktivierungsanalysen den Sauerstoffgehalt zu 0.300 ± 0.005 % an Pulverpräparaten (40) und zu 0.05 % an Einkristallen (31). Bei der β -Phase wurde erst in letzter Zeit die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß es sich hierbei um ein Oxynitrid handeln könne (30).

In diesem Zusammenhang gewinnt $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ als einzig gesichert bekannte ternäre, Sauerstoff enthaltende Verbindung Bedeutung. Über eine weitere von Idrestedt und Brosset (41) nur nebenbei erwähnte Silicium-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung, die eine Überstruktur des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ aufweisen soll, wurde bis jetzt jedoch nicht mehr berichtet.

In Siliciumoxynitrid sind die unterschiedlichen Anionen geordnet verteilt (41). Aus Silicium und Stickstoff aufgebaute gewellte Schichten werden durch Sauerstoffatome, die die vierte Koordinationsstelle des Siliciums besetzen, zusammengehalten. Auf diese Weise entsteht ein von sechseitigen Kanälen durchzogenes dreidimensionales Gerüst.

Wird in das Anionenteilgitter des Siliciumnitrids Sauerstoff mit eingebaut, muß die Zahl der positiven Ladungen abnehmen, wenn die Elektroneutralität gewahrt bleiben soll. Im Siliciumoxynitrid geschieht dies durch die Herabsetzung des Siliciumgehalts. Eine andere Möglichkeit, dies zu erreichen, ist der Ersatz von Silicium durch anderswertige Ionen. Dadurch kommt eine Vielzahl von Verbindungen zustande, deren Existenz erst vor einigen Jahren bekannt wurde.

Die neueste Verbindungsreihe dieser Art - Mischkristalle aus Siliciumnitrid und Selten Erdoxiden bzw. Yttriumoxid - wurden 1974 entdeckt (42) (43) (44). Da die Übergangsmetallkationen einen bedeutend größeren Ionenradius als Silicium aufweisen, kann dieses nicht mehr statistisch durch das entsprechende Metallion ersetzt werden. Deshalb treten verschiedene Strukturtypen auf.

Untersuchungen derartiger Systeme ergaben, daß hierbei neben isolierten $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraedern auch höher kondensierte anionische Gruppierungen auftreten. Diese Verbindungen sind zum Teil isostrukturell zu Silicaten, wie z.B. zu Cuspidin $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$ oder Akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (45) (46) (47). In diesen Verbindungen werden Schichten eckenverknüpfter $\text{Si}(\text{O},\text{N})$ -Tetraeder durch dazwischenliegende Übergangsmetallkationen zusammengehalten. Diese Struktur ähnelt der des Siliciumoxynitrids, wo derartige Schichten ohne Vermittlung von Metallionen direkt miteinander verbunden sind.

Isolierte $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder findet man (45) (48) in apatitanalogen Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{M}_5(\text{Si}(\text{N},\text{O})_4)_3(\text{O},\text{N})$, wobei die $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Gruppe der Phosphatgruppe entspricht. Die anstelle der Fluorid- und Hydroxidionen tretenden Stickstoff- und Sauerstoffionen sind nur von Übergangsmetallkationen umgeben.

Neben einer Reihe weiterer Verbindungen, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte, finden sich auch Verbindungen, die analog dem Yttriumaluminat, dem Yttriumsilicat, dem Europiumsilicat oder dem β -Kaliumsulfat kristallisieren (45) (49).

Weisen die das Silicium ersetzenden Kationen eine vergleichbare Größe auf, können sie es statistisch ersetzen. Derartige Verbindungen kristallisieren meist in Siliciumnitridstrukturen und weisen eine große Phasenbreite auf.

Dies wurde z.B. in Li-Si-O-N-Systemen (46) oder Be-Si-N-O-Systemen (50) gefunden. Neben den Siliciumnitridstrukturen tritt hier auch der Siliciumoxynitridstrukturtyp auf. Verbindungen dieses Gittertyps werden meist als O'- oder Ox'-Phasen bezeichnet, wobei es keine Rolle spielt, welche Kationen Silicium ersetzen.

Die wegen ihrer Bedeutung am eingehendsten untersuchte derartige Verbindungsreihe sind Systeme, die Silicium, Aluminium, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Gemäß ihrer Zusammensetzung werden sie als Sialone bezeichnet. An ihnen wurde zum ersten Mal die Möglichkeit der Mischkristallbildung zwischen Siliciumnitrid und Metalloxiden festgestellt. Dies geschah annähernd gleichzeitig 1971 in Japan (32) und 1972 in Großbritannien (31). Zahllose Veröffentlichungen in den letzten Jahren zeigen, daß dieses System noch immer intensiv untersucht wird. Viele hier entstehende Phasen konnten aber noch nicht eindeutig charakterisiert werden.

Bei niedrigem Gehalt an Fremdionen bleibt der Siliciumnitridgittertyp erhalten. Je nach der Art des vorliegenden Gitters werden die Verbindungen als α' - oder β' -Sialone bezeichnet, da sich die Kristallgitter der Mischkristalle von denen der reinen Nitride nur durch vergrößerte Gitterkonstanten unterscheiden.

Hierbei wird die Problematik erkennbar, ob bisher überhaupt schon reine Nitride dargestellt werden konnten. Zwar wurde die Zusammensetzung der α -Phase schon genauer bestimmt, Analysen der β -Phase sind aber noch nicht veröffentlicht worden, da diese Phase selten rein dargestellt werden konnte. Bei vielen als Siliciumnitrid aufgefaßten Verbindungen handelt es sich sicherlich um Mischkristalle, da sich diese nur durch geringfügig verschiedene Gitterkonstanten von den Reinsubstanzen unterscheiden.

In dieser Mischkristallreihe finden sich neben α' - und β' -Sialonen auch Verbindungen, die im Siliciumoxynitrid- oder Mullitgitter kristallisieren. Wie bei den Lithiumsiliciumoxynitriden werden erstere als O'-Phasen, letztere als X-Phasen bezeichnet. (31) (57)

Bei hohem Fremdionengehalt treten Verbindungen auf, deren Struktur sich von Aluminiumverbindungen ableitet. So wird von Torre und Mocellin (51) über eine γ -Phase berichtet, die ebenso wie γ -Aluminiumoxid oder Aluminiumoxynitrid (52) (53) als Spinell aufgefaßt werden kann.

Eine ganze Reihe von Verbindungen leitet sich vom Aluminiumnitrid ab. Durch Einbau der Fremdionen entstehen Stapelvarienaten des Aluminiumnitrids, die c-Achsen von bis zu 72 Å aufweisen können, während die a- bzw. b-Achse des Aluminiumnitrids in etwa erhalten bleibt.

Aluminiumnitrid kristallisiert hexagonal im Wurtzitgittertyp. Je nach der Symmetrie der Schichtblöcke, die die Überstruktur in Richtung der c-Achse bedingen, bezeichnet man die Verbindungen als 8H- und 12H- oder 15R-, 21R- und 27R-Aluminiumnitrid. Gemäß der Nomenklatur von Ramsdell steht das Symbol H für eine hexagonale, das Symbol R für eine rhomboedrische Symmetrie der Schichtblöcke. Die Ziffer gibt die Anzahl der in einer Identitätsperiode vorhandenen Schichten an.

So baut sich 15R-Aluminiumnitrid aus 5 Blöcken auf, die jeweils aus drei durch rhomboedrische Symmetrie verknüpften Schichten bestehen.

Die systematischen Untersuchungen dieser Mischkristallreihe wurden in erster Linie in Großbritannien (31) (51) (54) (55) (56), in Deutschland (21) (57) und in Japan (32) durchgeführt.

Weitere neue Verbindungsreihen entstehen dadurch, daß auch Aluminium in den Sialonen ersetzt werden kann.

Über Magnesiumsialone sind genauere Untersuchungen bekannt (25) (39) (46) (58). Neben schon bekannten Gittertypen wie α' -, β' -Sialonen, X-Phase und Aluminiumpolytypverbindungen wurden keine weiteren neuen Strukturtypen gefunden. Bei Lithiumsialonen dagegen (59) finden sich auch Verbindungen, deren Struktur sich vom β -Eukryptit (Eu' -Phasen) oder vom Cristobalit (γ -Phasen) ableitet. Wie viele andere konnten die bei Galliumsialonen (60) und Berylliumsialonen (61) (62) auftretenden neuen Verbindungen bis jetzt noch nicht charakterisiert werden.

Ebenso wie sich die Silicate vom Siliciumdioxid ableiten, kennt man von Siliciumnitrid die Nitridosilicate, die nur Stickstoff als Anion enthalten. In diesen ist ein Teil des Siliciums durch Fremdionen ersetzt worden. Bis jetzt sind nur wenige dieser Verbindungen eindeutig identifiziert worden. Hierbei handelt es sich um die Mischkristalle der Nitride zweiwertiger Metalle und Siliciumnitrid. Nur die Strukturen von MSiN_2 -Verbindungen, bei denen M ein tetraedrisch koordiniertes Kation ist, konnten aufgeklärt werden (63) (64) (65) (66). Ihr Kristallgitter ist im allgemeinen ähnlich dem Wurtzit.

Ist das einzubauende Metallion für eine tetraedrische Koordination zu groß, treten neue Gittertypen auf (67) (68) (69).

Abbildung (1) gibt schematisch die sich vom Siliciumnitrid ableitenden Verbindungsreihen wider.

Abbildung 1

Übersichtsskizze über die sich von Siliciumnitrid ableitenden Verbindungen

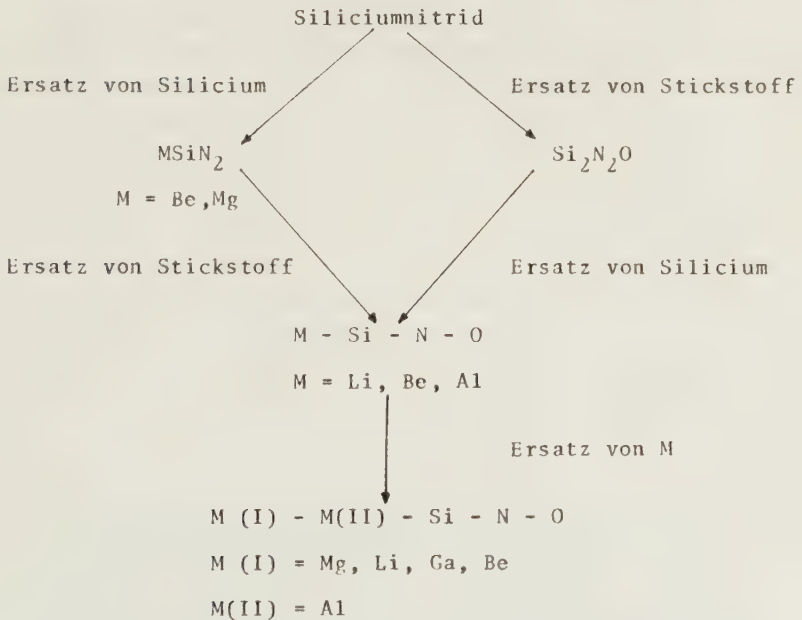


Tabelle 2

In der Literatur verwendete Abkürzungen der Gittertypen

Abkürzung	Wirtsgitter	Gefunden bei
α' -Phase	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Sialon, Mg-Sialon, Li-Sialon
β' -Phase	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Sialon, Mg-Sialon, Li-Sialon Ga-Sialon, Be-Sialon
θ' -Phase	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	Sialon, Li-Sialon
C-Phase	Mullit	Sialon, Mg-Sialon, Li-Sialon, Ga-Sialon
Eu'-Phase	β -Eukryptit	Li-Sialon
γ -Phase (I)	Spinell	Sialon
γ -Phase (II)	Cristobalit	Li-Sialon

AlN-Polytypverbindungen

8H AlN	AlN	Sialon
12H AlN	AlN	Sialon, Mg-Sialon
15R AlN	AlN	Sialon, Mg-Sialon, Li-Sialon
21R AlN	AlN	Sialon
27R AlN	AlN	Sialon

Wie die bisher gegebene Literaturübersicht zeigt, wird das System Silicium-Stickstoff sehr intensiv untersucht. Trotzdem sind viele Ergebnisse widerspruchsvoll und manche Probleme bleiben ungelöst. Dies liegt zum Teil daran, daß nahezu alle neueren Untersuchungen unter technischen Aspekten angesetzt waren. Zum Teil spielen aber auch die Schwierigkeiten bei den Analysen und bei der Herstellung homogener Proben eine entscheidende Rolle.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, durch zuverlässige Analysen an homogenen Präparaten Erkenntnisse über den Fremdionengehalt dieser Verbindungen zu gewinnen. Dieser sollte in einem engen Zusammenhang mit der Entstehung der einzelnen Phasen stehen. Als sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, mit welchen Schwierigkeiten der definierte Einbau von Fremdionen verbunden ist, nahm die Bedeutung von Analysen immer mehr zu. Endgültige Aussagen über die Art der entstandenen Verbindungen konnten aber nur unter Heranziehen röntgenographischer Untersuchungen gemacht werden. Hierzu war es nötig, Einkristalle der Systeme zu züchten, da nur bei diesen eine Trennung der einzelnen Phasen möglich erschien. Eine nachträgliche Auftrennung von pulverförmigen Gemengen war infolge der fast identischen physikalischen und chemischen Eigenschaften unmöglich.

Materialien und Methoden

Chemikalien

Die in den Versuchen verwendeten Chemikalien sind in Tabelle (3) zusammengefaßt. Sie weisen meist nur technische Reinheitsgrade auf. Soweit erhältlich, wurden Pulver bezogen, wo dies nicht möglich war, wurden die Substanzen in einem Borcarbidmörser fein verrieben. Eine Trennung nach Korngrößen wurde nicht immer vorgenommen.

Tabelle 3

Verwendete Chemikalien

Verbindung	Reinheit	Form	Bezugs- quelle	Röntgenographi- sche Analyse
Silicium	technisch	Pulver	Fluka	Phasenrein
Silicium	besser 99.99	Pulver	Wacker	Phasenrein
Silicium	1)	Brocken	VAW	Phasenrein
Aluminium	technisch (oberflächen- behandelt)	Feinst- schliff	Eckart- Werke	Phasenrein
Silumin	technisch 2)	Barren	Merck	Silicium/Alumini
Magnesium	technisch	Pulver	Merck	Phasenrein
γ -Al ₂ O ₃	99.5	Pulver	Merck	Phasenrein
γ -Al(OH) ₃	99.5	Pulver	Merck	Phasenrein
Silicium- nitrid	o.A.	Pulver	Merck	α - und β -Phase
	o.A.	Pulver	ESK	α - und β -Phase
Quarz	technisch	körnig	Merck	Phasenrein
Magnesium. oxid	o.A.	Pulver	Merck	Phasenrein
Stickstoff	nachgereinigt		Linde	
Ammoniak	technisch		Linde	
Argon	technisch		Linde	

1) 5 % Fe 0.02 % Mn 0.02 % Ti 0.3 % Ca

2) 27.0 % Si 0.007 % Cu 0.34 % Fe 0.01 % Mg 0.02 % Mn
0.01 % Ti 0.05 % Zn 0.01 % Ni 0.018 % Ca Rest Al

Geräte

Für Temperaturen bis zu 1100°C wurden Rohröfen mit Widerstandsdrahtwicklung verwendet. Für darüber hinausgehende Reaktionstemperaturen wurden Siliciumrohröfen eingesetzt. Diese erlaubten bei Dauerbelastung eine maximale Arbeitstemperatur von 1500 bis 1550°C . Die Siliciumheizrohre mussten in der Regel nach einem halben Jahr erneuert werden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch der gesamte Ofen überholt.

Für Reaktionen bei über 1200°C wurden Korundrohre der Firma Koppers (Masse TE, 99.5 % Aluminiumoxid) verwendet. Schiffchen, Tiegel und Thermoelementschutzhüllen bestanden aus dem gleichen Material. Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden in Sillimanitrohren (Masse 10A) durchgeführt.

Die Temperaturmessung erfolgte immer im Inneren des Arbeitsrohres an der Stelle, an der sich das Reaktionsgemisch befand. Zu diesem Zweck waren die Thermoelementdrähte in Zweilochisolierstäbe aus Korund eingefädelt. Zum Schutz gegen die Gasatmosphäre im Reaktionsraum waren die Thermoelemente in einseitig geschlossene Thermoelementschutzhüllen gegeben worden.

Die Drähte des Thermoelements bestanden aus Platin und Platin-Rhodium-Legierung. Sie wurden nach durchschnittlich zehn Versuchen neu verschweißt.

Der Temperaturverlauf wurde zum Teil durch Ablesen an Temperaturanzeigergeräten verfolgt, teilweise wurde die Thermospannung an einem Schreiber aufgezeichnet.

Die Temperatur wurde anfangs manuell geregelt, später wurden Thyrotakt-Regler verwendet. Diese hielten die Temperatur auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ konstant. Die absolute Abweichung von der gewünschten Temperatur betrug bis zu 20°C , da die Skaleneinteilung keine genauere Einstellung erlaubte.

Versuchsdurchführung

Das folgende Kapitel befaßt sich mit dem allgemeinen Aufbau der Versuche. Die genauen Parameter sind bei der Besprechung der einzelnen Versuche aufgezeichnet.

Die Nitridierungen wurden sowohl im Gasstrom als auch unter ruhender Gasatmosphäre durchgeführt.

Reaktionen unter ruhender Gasatmosphäre

Dieser Versuchsaufbau wurde beispielsweise bei der Nitridierung von Silicium-Aluminium-Gemischen gewählt.

Bei den ersten Versuchen wurde ein Arbeitsrohr aus Korund verwendet, das mit Flanschen versehen war. Dieses wurde im Silitrohr auf Korundpulver gebettet, um ein Festsintern mit dem Heizrohr zu verhindern. Der Zwischenraum zwischen Arbeitsrohr und Silitrohr war ebenso wie das Ofenende mit Asbestschnur verstopft. In der Ofenmitte konnte dieses aber nicht verwendet werden, da Asbest bei den dort herrschenden Temperaturen eine Phasenumwandlung erfährt und die entstehenden Produkte einen tieferen Schmelzpunkt aufweisen. Das Arbeitsrohr wurde mit einem Gegenstück aus Glas verschlossen, das drei Öffnungen besaß. In diese waren ein Thermoelementschutzrohr und ein Gaszufuhrrohr, beide aus Korund, mit Siliconkautschuk eingekittet. Das Gaseinlaßrohr war mit einem Ballon verbunden, der mit Reaktionsgas gefüllt war.

Vor dem Aufheizen wurde mehrmals evakuiert und mit Reaktionsgas belüftet. Die Volumenabnahme des Ballons zeigte Undichtigkeiten im Arbeitssystem an.

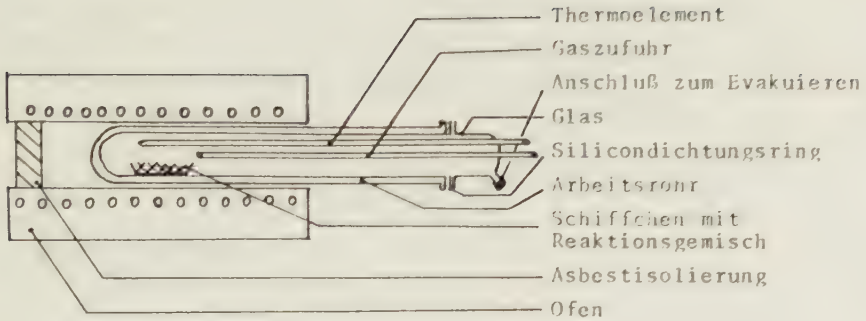


Abbildung 2 Versuchsaufbau bei Verwendung von Flanschen

Da es sich herausstellte, daß mit Flanschen ein genügend gutes Vakuum nur schwierig zu erreichen war, wurde später ein anderer Versuchsaufbau gewählt.

Im Gegensatz zu Korund kann mullitische Keramik mit Glas verschmolzen werden, da beide Werkstoffe einen vergleichbaren Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen. In einigen Versuchen wurde daraufhin an ein einseitig geschlossenes Arbeitsrohr aus Mullit die Hülse eines Glasschliffes angeschmolzen. Der Kern war mit einer Öffnung für das Thermoelement und einer Gaszufuhr- bzw. Ausauslaßöffnung versehen, über die auch Vakuum angelegt werden konnte.

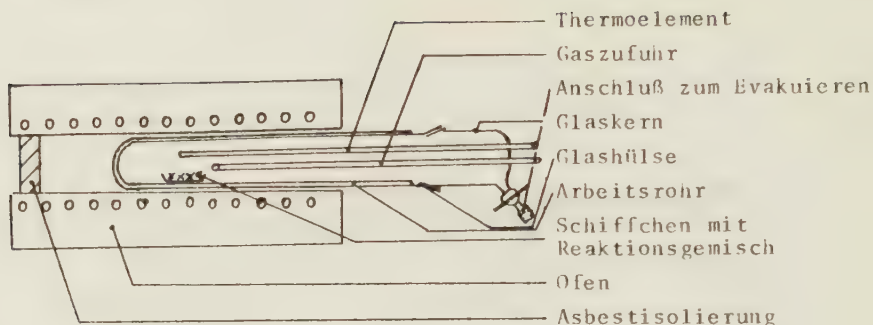


Abbildung 3 Versuchsaufbau bei Verwendung von Glas-
schliffen und mullitischer Keramik

Für mullitische Keramik wird eine maximale Arbeits-
temperatur von 1600°C angegeben. Bei längerem Erhitzen
auf 1500°C zeigte das Material jedoch deutlich plasti-
sche Eigenschaften. Das Arbeitsrohr verbog sich manch-
mal so stark, daß es nur mit Mühe aus dem Ofen ent-
fernt werden konnte. Durch Metaldampf hervorgerufener
Lochfraß gab schließlich den Ausschlag, nur mehr Korund-
keramik zu verwenden, wenn die Arbeitstemperatur 1400
bis 1500°C betragen sollte.

Da das Abdichten der Arbeitsrohre mit Gummistopfen
bei der Synthese von Siliciden die Reinheit der Prä-
parate nicht beeinträchtigte, wurde untersucht, ob
dies auch bei den in diesen Versuchen herrschenden
Bedingungen der Fall war.

Zu diesem Zweck wurde ein derart langes Korundrohr
gewählt, daß die Enden ca. 20 bis 30 cm aus dem Ofen
herausragten. Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit
von Korund betrug die Temperatur dort maximal 60°C .

Ein Verschmoren des Gummistopfens durch direkte Wärmeübertragung konnte daher nicht eintreten. Da sich die Produkte dieser Versuche nicht von denen der mit anderen Versuchsaufbauten durchgeführten Versuche unterschieden, wurden die Arbeitsrohre bei den anschließenden Versuchsreihen mit Gummistopfen verschlossen.

Diese waren dreifach durchbohrt worden. Die Bohrungen waren vorgesehen für das Thermoelement, ein Gaszufuhrrohr und ein weiteres Korundrohr, über das Vakuum angelegt werden konnte.

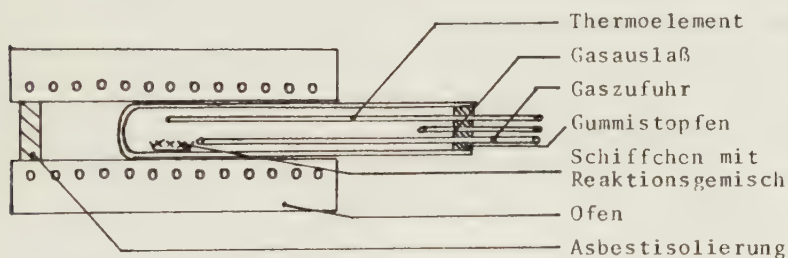


Abbildung 4 Versuchsaufbau für Reaktionen unter ruhender Gasatmosphäre

Versuchsaufbau bei Reaktionen unter Gasstrom

Diese Methode wurde gewählt, um Silicium-Metalloxidgemische und Silicium-Aluminium-Magnesiumoxidgemische zu nitridieren.

Wegen ihrer plastischen Eigenschaften wurde hier keine Mullitkeramik verwendet, da bei diesem Versuchsaufbau das Arbeitsrohr auf beiden Seiten weit aus dem Ofen herausragen sollte.

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Korundschiffchen in das Arbeitsrohr gegeben. Dieses war auf der einen Seite mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Der Gummistopfen auf der anderen Seite war zweimal durchbohrt worden. Das Gaszufuhrrohr war in den einfach durchbohrten, das Gasauslaßrohr und das Thermoelement waren in den doppelt durchbohrten Stopfen gesteckt worden.

Flansche schieden hier von vornherein aus, da dann ein zu geringer Durchmesser des Arbeitsrohres hätte gewählt werden müssen. Damit wäre eine Temperaturmessung direkt am Reaktionsgemisch nicht mehr möglich gewesen.

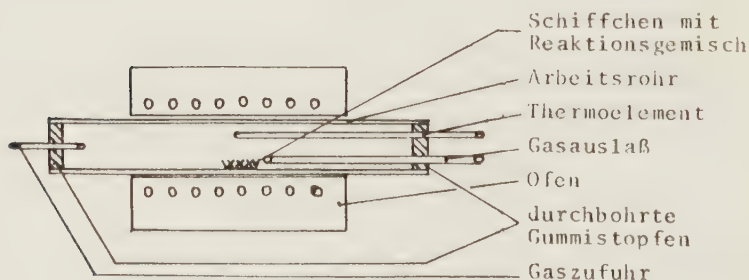


Abbildung 5 Versuchsaufbau für Reaktionen unter Gasstrom

In manchen Fällen wurde auch ein einseitig geschlossenes Arbeitsrohr verwendet. Der Verschlußstopfen trug dann Gasein- und Gasauslaßrohr sowie das Thermoelement. Hierdurch wurde eine Zirkulation der Gasatmosphäre hervorgerufen, womit das Absublimieren mancher Verbindungen vermindert werden konnte.

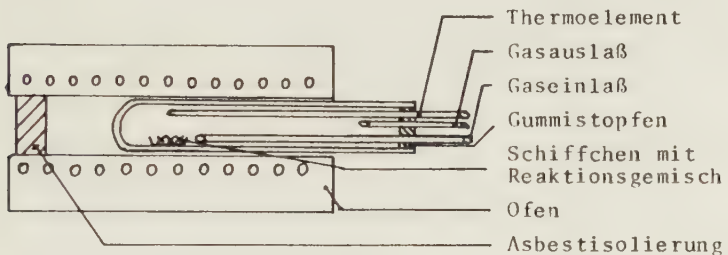


Abbildung 6 Versuchsaufbau für Reaktionen unter Gasstrom

In Tabelle (4) sind die gewählten Aufbauten der einzelnen Versuchsreihen zusammenfaßt. Einzelheiten und spezielle Anordnungen sind bei der Einzelbesprechung der Versuche verzeichnet.

Tabelle 4

Gewählte Versuchsaufbauten

a = Versuche unter Gasstrom

b = Versuche unter ruhender Gasatmosphäre

Ausgangsgemisch	Temperatur (°C)	Methode	Reaktionsgas
γ - Al_2O_3 / β - Si_3N_4	700 - 1200	b	N_2
Si/Al	1350 - 1450	b	N_2
Si/ Al_2O_3	1350 - 1450	b	N_2
Si/ SiO_2	1350 - 1450	a	N_2
Si/Al/MgO	1350 - 1450	a	N_2/NH_3
Si/Mg	1350 - 1450	a	N_2/NH_3
Einkristallzüch- tungen			
α - Si_3N_4	1400 - 1440	speziell	N_2/Ar
β - Si_3N_4	1400 - 1440	a	N_2

Analysen

Die hohe chemische Stabilität des Siliciumnitrids ist einesteils Grund für das ihm entgegengebrachte technische Interesse, bereitete andererseits bei der Durchführung von Analysen große Schwierigkeiten. Auf diese konnte jedoch nicht verzichtet werden, da der Einbau von Fremdionen eine große Phasenbreite der Verbindung bedingt. Der Gehalt an Sauerstoff, der in vielen Fällen für die Kristallstruktur von großer Bedeutung ist, konnte nur aus der Differenz zu 100 % ermittelt werden. Besondere Schwierigkeiten bereitete vor allem der Aufschluß.

In Tabelle (5) sind die Methoden zusammengefaßt, nach denen die einzelnen Ionen bestimmt wurden, in Tabelle (6) die dazu verwendeten Chemikalien.

Tabelle 5

Bestimmungsmethoden der Einzelionen

Ionen	Bestimmungsmethode
Stickstoff	Kjeldahl
Silicium	gravimetrisch
Aluminium	komplexometrisch
Magnesium	komplexometrisch
Eisen	komplexometrisch
Sauerstoff	Differenz auf 100 %

Tabelle 6

In der Analytik verwendete Chemikalien

Substanz	Reinheits- grad	Bezugs- quelle
Flußsäure	p.A.	Merck
Salzsäure	p.A.	Merck
Schwefelsäure	p.A.	Merck
Natriumhydroxid	p.A.	Merck
Kalium-Natriumcarbonat	p.A.	Merck
Natriumacetat	p.A.	Merck
Ammoniumchlorid	p.A.	Merck
Triäthanolamin	p.A.	Merck
0.1 n Titriplex III	p.A.	Merck
0.1 n Zinksulfat	p.A.	Merck

Stickstoffbestimmung

Die Siliciumnitridphasen wurden in einer Parrbombe (Abb. 7) aufgeschlossen (70). Die Parrbombe war von der feinmechanischen Werkstätte im Hause angefertigt worden. In dieser wurden die Substanzen in einem Tefloneinsatztiegel mit einem Gemisch aus konzentrierter Fluß- und Salzsäure, die im Volumenverhältnis von 1:1 vermischt waren, bei 170 bis 180°C zersetzt. Die Aufschlußzeit betrug im Mittel 16 Stunden. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurden die überschüssigen Halogenwasserstoffsäuren und Siliciumtetrafluorid mit konzentrierter Schwefelsäure ausgetrieben, damit in Glasgeräten weitergearbeitet werden konnte.

Aus der schwefelsauren Aufschlußlösung wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Dazu wurde der Inhalt des Teflontiegels in einen Glaskolben gespült.

Durch Zugabe von 20 %-iger Natronlauge wurde der Ammoniak aus der Lösung vertrieben und mit Wasserdampf in einen Erlenmeyerkolben übergetrieben, in dem eingestellte Salzsäure vorgelegt worden war. Die überschüssige Menge an Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt.

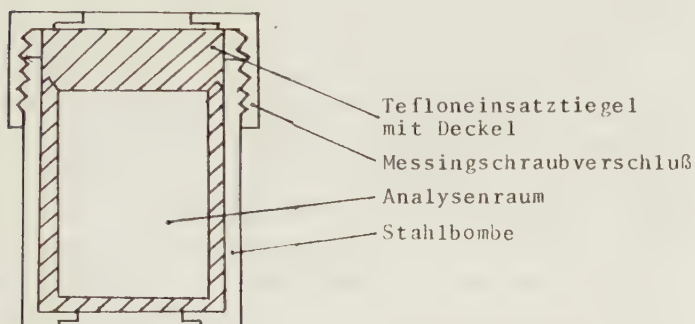


Abbildung 7 Parrbombe

Bestimmung der Kationen

Aufschluß

Die Wahl eines geeigneten Aufschlußmittels bereitet bei der Bestimmung der Kationen Schwierigkeiten. Die Verbindungen konnten nicht wie bei der Stickstoffbestimmung mit Flußsäure zersetzt werden, da die Bildung gasförmigen Siliciumtetrafluorids nicht unterdrückt werden konnte. Außerdem bestand die Gefahr, daß sich Aluminiumfluorid bildet, das selbst nur mühsam aufgeschlossen werden kann. Aus diesen Gründen wurde von der Beimischung fluorhaltiger Substanzen zu den Aufschlußgemischen abgesehen.

Mit geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat konnte innerhalb einer angemessenen Zeit kein vollständiger Aufschluß erreicht werden. Genauso unvollständig verliefen die Schmelzaufschlüsse mit Gemischen von Natriumcarbonat und Natriumnitrat. Hierbei wurde zudem der verwendete Platintiegel in nennenswertem Umfang von der Schmelze angegriffen.

Bei einer Temperatur von 600 bis 700°C erfolgte mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat ebenfalls nur unvollständiger Aufschluß. Erhöhte man jedoch die Temperatur auf 900 bis 950°C, wurden die zu analysierenden stickstoffhaltigen Verbindungen nunmehr durch dieses Aufschlußgemisch vollständig zersetzt. Der Platintiegel erlitt pro Aufschluß durchschnittlich einen Gewichtsverlust von 1 bis 3 mg, sodaß auf eine Korrektur der Analysenwerte verzichtet wurde, da die Einwaage immer etwa 200 mg betrug.

Ein ebenfalls vollständiger Aufschluß erfolgte durch geschmolzene Natronlauge bei Temperaturen um 500°C. Bei der Verwendung dieses Aufschlußmittels bereitete aber die Wahl des Tiegelmaterials Schwierigkeiten, da Nickeltiegel zu sehr von der Schmelze angegriffen wurden. Deshalb mussten anstelle von Nickeltiegeln Silbertiegel verwendet werden.

Die Wahl des Aufschlußmittels zeigte keinerlei Einfluß auf die Analysenergebnisse. Da der Carbonataufschluß weniger aufwendig durchzuführen war, wurde er der Hydroxidschmelze vorgezogen.

Kationenbestimmung

Die Substanz wurde mit einem fertigen Carbonatgemisch im Platintiegel vermengt und ca. 1 Stunde bei 900 bis 950°C aufgeschmolzen. Anschließend wurde der Platintiegel mit Wasser abgeschreckt, damit sich der Schmelzkuchen besser ablöst. Die erstarrte Schmelze wurde in Wasser gelöst und mehrmals mit verdünnter Salzsäure bis zur Trockne eingedampft, nachdem die Kohlensäure mit halbkonzentrierter Salzsäure vertrieben worden war. Da größere Mengen Chlorid bei komplexometrischen Bestimmungen stören können, wurde dieses anschließend durch Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure vertrieben. Nachdem wieder verdünnt worden war, wurde die ausgefallene Kieselsäure abfiltriert. Silicium wurde nach Veraschen des Filters und Abrauchen des Siliciumdioxids mit Flußsäure aus der Differenz der beiden Gewichtsmengen bestimmt, Aluminium, und soweit erforderlich, Magnesium und Eisen anschließend aus der Lösung komplexometrisch mit Titriplex III.

ESCA - Spektroskopie

Einige ausgewählte Proben von Einkristallen wurden qualitativ auf Verunreinigungen mit der ESCA - Spektroskopie untersucht. Diese Methode wurde trotz verschiedener Nachteile gewählt, da sie den direkten Nachweis von Sauerstoff gestattet. Die meisten physikalischen Untersuchungsmethoden versagen nämlich bei der Bestimmung der leichten Elemente.

Bei der ESCA - Spektroskopie werden Substanzproben energiereicher Röntgenstrahlung ausgesetzt. Hierdurch können Elektronen aus den Molekülen herausgelöst werden. Die kinetische Energie eines herausgelösten Rumpfelektrons ergibt sich nach

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{bin}} - h\nu$$

Die Bestimmung der kinetischen Energien gestattet Aussagen über die Elektronenstruktur in der Probe, von den innersten Atomorbitalen und deren Abhängigkeit von der chemischen Umgebung bis hin zu den Molekülorbitalen der Valenzelektronen und den Bandstrukturen bei Festkörpern.

Das in der entsprechenden Schale entstandene Loch kann anschließend durch Übergang eines Elektrons von einer höheren Schale gefüllt werden. Die freiwerdende Energie wird entweder als Röntgenquant abgestrahlt (Röntgenfluoreszenz) oder sie kann dazu benutzt werden, ein weiteres Elektron abzulösen (Auger-Effekt). Im letzteren Fall bleibt ein zweifach geladenes Ion zurück. Das sekundär abgelöste Elektron wird als Auger-Elektron, das primär abgelöste als Photoelektron bezeichnet.

Bei der Analyse von nichtleitenden Festkörpern treten Probleme auf, da sich die Proben elektrostatisch aufladen. Dies führt zu Verschiebungen und Verbreiterungen der Signale.

Der Elementnachweis gelingt bei allen Elementen, mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, die keine Rumpfelektronen besitzen. Durch Betrachtung der chemischen Verschiebung der Signale relativ zu denen reiner Elemente können Rückschlüsse auf die Umgebung der Atome gewonnen werden. Die Verschiebung läßt sich in erster Näherung durch die Annahme rein elektrostatischer Wechselwirkungen diskutieren. Die mittlere Ausdringtiefe der Photoelektronen beträgt bei metallischen Oberflächen lediglich 4 bis 20 Å, bei organischen Oberflächen dagegen zwischen 20 und 100 Å, sodaß immer eine nur wenige Atomlagen dicke Schicht untersucht wird.

Die aufgeführten Untersuchungen wurden mit $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung mit einer Energie von 1486.6 eV durchgeführt.

Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Pulverpräparate

Zur Charakterisierung der entstandenen Phasen und um eventuelle stärkere Verunreinigungen festzustellen, wurden von den Präparaten Röntgenpulveraufnahmen angefertigt. Hierzu wurden die feinpulverisierten Proben in ein Markröhrchen aus Lindemannglas eingeschmolzen. Der Durchmesser der Kapillaren betrug 0.2 mm, wenn über die Aufnahmen eine Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgen sollte, und 0.3 mm, bei routinemäßigen Aufnahmen.

Die Aufnahmen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in Debye-Scherrer-Präzisionskammern mit einem Radius von 28.65 mm und in Kammern mit einem Radius von 57.30 mm angefertigt. Die Aufnahmen in den großen Kammern wurden zur Bestimmung der Gitterkonstanten herangezogen. Die Dimension

der Kammern war so gewählt, daß bei Aufnahmen in kleinen Kammern auf den Röntgenfilmen $1 \text{ mm} = 1^\circ$, bei Aufnahmen in großen Kammern $2 \text{ mm} = 1^\circ$ entsprachen. Bei den meisten Aufnahmen war in den Kammern die konische Austrittsblende durch schmale Bleischirmchen ersetzt.

Die Belichtungszeit betrug bei Benutzung kleiner Kammern je nach Primärstrahlintensität eine halbe Stunde bzw. etwa 5 Stunden. Die Aufnahmen in den großen Kammern wurden ebenfalls etwa 5 Stunden belichtet.

Einkristalle

Einkristalle wurden in Weißenberg- und Precession-Kammern untersucht. Soweit es der Kristallhabitus zuließ, wurden die Kristalle zunächst optisch vörjustiert, die exakte Justierung erfolgte über Schwenkaufnahmen in Weißenbergkammern. Zunächst wurden Drehkristallaufnahmen angefertigt, denen die Länge der Drehachse entnommen wurde. Aus den Weißenbergaufnahmen des Äquators und der Schichtlinien konnten die anderen Achsen und systematische Auslöschungen bestimmt werden. Zum Teil wurden sie auch über Precession-Aufnahmen erhalten. Aus diesen Ergebnissen konnten die möglichen Raumgruppen festgelegt werden.

Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten und der Bestimmung der Intensitäten der Reflexe wurden die Kristalle auf ein automatisches Einkristalldiffraktometer umgesetzt und dort vermessen.

Intensitätsmessung und experimentelle F-Werte

Die relativen Intensitäten wurden nach der 5-Punkt-Methode bestimmt (71). Nach dieser ergibt sich die Nettointensität eines Reflexes aus der Differenz zwischen integraler Bruttointensität I_p und integraler Untergrundintensität I_u .

Reflexe, bei denen der Quotient

$$I_{\text{up}} = \frac{I_u}{(I_p + 1)}$$

größer 0.9 war, wurden nicht zur Verfeinerung der Strukturparameter herangezogen.

Auf diese Weise wurden nur relative Intensitäten erhalten, sie wurden mithilfe eines konstanten Faktors an die Absolutwerte angepaßt. Als Faktor wurde das Quadrat des sogenannten Skalierungsfaktors K verwendet, der sich aus dem Angleich der berechneten Strukturamplituden an die beobachteten ergab.

Beim Durchgang durch Materie wird die Intensität des Röntgenstrahls geschwächt. Hierfür gilt allgemein

$$I_{\text{beob}} = I_0 e^{-\mu t}$$

t = Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall

μ = linearer Schwächungskoeffizient

Nach Bürger (72) setzt sich der Schwächungskoeffizient einer Verbindung aus den einzelnen Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ der beteiligten Atome und der Dichte ρ_{Verb} zusammen.

$$\mu_{\text{Verb}} = \rho_{\text{Verb}} (p_a (\mu/\rho)_a + p_b (\mu/\rho)_b + \dots)$$

$p_{a,b,\dots}$ = Gewichtsanteil des Atoms a,b,... an der Verbindung

Die individuellen Massenschwächungskoeffizienten der Atome können den International Tables Vol. III S. 162 (73) entnommen werden.

Bei der rechnerischen Absorptionskorrektur muß die unterschiedliche Weglänge t für die verschiedenen Beugungsrichtungen berücksichtigt werden. Sie ist von der Kristallform und vom Beugungswinkel θ abhängig.

Absorptionsfaktoren $\Lambda(\theta)$ für kugel- und zylinderförmige Kristalle sind ebenfalls in den International Tables Vol. II S. 295 und S. 302 in Abhängigkeit von Beugungswinkel und dem Produkt μr tabelliert. (μ = linearer Schwächungskoeffizient, r = Zylinder- bzw. Kugelradius).

In die experimentell bestimmten Intensitäten gehen zusätzlich der Lorentz- und der Polarisationsfaktor ein.

$$\text{Polarisationsfaktor } P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$$

Lorentzfaktor für Messungen am Vierkreisdiffraktometer

$$L = 1/\sin 2\theta$$

Lorentzfaktor für Debye-Scherrer-Aufnahmen

$$L_{plv} = 1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$$

Bei Pulveraufnahmen müssen außerdem die Flächenhäufigkeitszahlen M_{hkl} berücksichtigt werden.

Zusammengefaßt ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Intensität I und Strukturamplitude F

$$I_{hkl} = K^2 |F_{hkl}|^2 P L M_{hkl} \Lambda$$

K = Skalierungsfaktor

Λ = Absorptionsfaktor

Bei Einkristallaufnahmen gilt $M_{hkl} = 1$.

Die Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer wurden teils mit $\text{CuK}\alpha$ -, teil mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Precession-Aufnahmen mußten aus geometrischen Gründen immer mit Molybdänstrahlung angefertigt werden, auch wenn deshalb längere Belichtungszeiten notwendig wurden. Die Weissenbergaufnahmen wurden dagegen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angefertigt.

Rechnerische Methoden

Da in allen Fällen die Lageparameter der Atome aus Analogiebetrachtungen abgeleitet werden konnten, konnte bei den Strukturbestimmungen auf ihre Herleitung aus Pattersonsynthesen verzichtet werden. Diese wurden nurmehr zur Kontrolle der eingesetzten Werte herangezogen.

Eine Pattersonfunktion P_{uvw} gibt unabhängig vom Phasenwinkel Phasenbeziehungen und den vektoriellen Zusammenhang zwischen den beugenden Zentren einer Zelle wieder.

$$P_{uvw} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \exp(-2\pi i(hu + kv + lw))$$

u, v, w = Koordinaten des Pattersonraumes

h, k, l = Millersche Indices

Die Maxima einer Pattersonfunktion entsprechen den Spitzen der von einem gemeinsamen Ursprung ausgehenden Vektoren. Bei n Atomen beträgt ihre Zahl n^2 . Das Volumen eines Patterson-Peaks entspricht dem Produkt der Elektronenzahlen der beteiligten Atome.

Die Koordinaten der Pattersonmaxima erhält man durch Interkombination der durch die Raumgruppe gegebenen Punktlagen. Der Vektor zwischen zwei Punkten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 ergibt sich aus der Differenz der Atomkoordinaten

$$u = x_1 - x_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$w = z_1 - z_2$$

Die Auswertung von Pattersonsynthesen führt nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Im allgemeinen findet man die von schweren Atomen erzeugten Maxima und damit deren Lage sehr leicht. Mithilfe dieser Lagen kann man Fourier-Synthesen berechnen, für die zumindest die Phasen inten-

siverer Reflexe richtig sind. Aus den Fourier-Synthesen ergeben sich meist zwangsläufig die Lagen einiger anderer Atome.

Fourier-Synthesen dienen der Berechnung von Elektronendichten $\rho_{x,y,z}$ am Punkt $P_{x,y,z}$ der Elementarzelle. Hierzu benötigt man den Absolutbetrag der Strukturamplitude $|F|$ und den Phasenwinkel α der Struktur Faktoren F_{hkl} .

$$\begin{aligned}\rho_{x,y,z} &= \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \alpha_{hkl}) \\ &= \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))\end{aligned}$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch

$$\begin{aligned}F_{hkl} &= |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}) = |F_{hkl}| \exp(2\pi i\alpha_{hkl}) = \\ &= \sum_j f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))\end{aligned}$$

Der Phasenwinkel α kann im Gegensatz zur Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnet werden. Sind über 60 % der streuenden Masse der Elementarzelle lokalisiert worden, können die Lageparameter der restlichen Atome Differenzfourieranalysen entnommen werden. Hierzu werden von beobachteten F_o -Werten berechnete F_c -Werte abgezogen. Mithilfe dieser Differenzen $F_o - F_c$ kann man die Differenzfouriersynthese $\Delta\rho_{x,y,z}$ berechnen.

$$\Delta\rho_{x,y,z} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F \exp(2\pi i(hx + ky + lz))$$

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Orte hoher Elektronendichte, auf die noch kein Atom gelegt worden war.

Ein Vergleich der Maxima mit der Elektronenzahl nicht lokalisierter Atome erlaubt dann deren Festlegung. Die so erhaltenen Lageparameter der Atome können durch Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden. Hierzu stand ein "Least-Squares"-Programm von G.M. Sheldrick (74) zur Verfügung. Zweckmäßigerweise optimiert man zunächst Skalierungsfaktor und Atomparameter gemeinsam, bevor man für die einzelnen Atomsorten abgeschätzte Temperaturfaktoren verfeinert. Zum Schluß gibt man nochmals alle Parameter frei.

Temperaturfaktoren

Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls wird durch die thermische Bewegung beeinflusst, die die Elektronen "verschmieren" läßt. In genaueren Berechnungen wird dies durch die Einführung von Temperaturfaktoren berücksichtigt.

Bei Verwendung isotroper Temperaturfaktoren wird den Temperaturschwingungen der Atome eine Kugelsymmetrie zugrunde gelegt, während anisotrope Temperaturfaktoren die Atome in Form eines Ellipsoids schwingen lassen. Der isotrope Temperaturfaktor γ_{iso} ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \gamma_{iso} &= \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ \text{wobei} \quad B &= 8\pi^2 \bar{u}^2 \\ \text{und} \quad U_{iso} &= \sqrt{B/8\pi^2} \\ \bar{u} &= \text{Mittleres Auslenkungsquadrat} \\ &\quad \text{des Atoms} \end{aligned}$$

Die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors γ_{aniso} sind folgendermaßen definiert.

$$\begin{aligned} \gamma_{aniso} &= \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \\ &\quad + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} h k a^* b^* + 2U_{13} h l a^* c^* + 2U_{23} k l b^* c^*)) \end{aligned}$$

Die Elipsoidengestalt muß der Symmetrie der Raumgruppe gehorchen. Deshalb gelten für die Einzelbeiträge U_{ij} Einschränkungen. Diese Restriktionen sind einer Abhandlung von Peterse und Palm (75) entnommen worden.

Richtigkeitsquotienten und Programme

Als Maß für die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind die sogenannten Richtigkeitsquotienten eingeführt. Die R-Werte sind nach Sheldrick (74) folgendermaßen definiert.

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}||}{\sum |F_{\text{beob}}|}$$

$$R_w = \frac{\sum (\text{sqrt } w) ||F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}||}{\sum (\text{sqrt } w) |F_{\text{beob}}|}$$

$$R_G = \text{sqrt} \left[\frac{\sum w ||F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}||^2}{\sum w |F_{\text{beob}}|^2} \right]$$

$$R_M = R_G$$

Die Berechnungen wurden bis zur Erstellung der Rechenanlage CYBER an der TR 440-Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums durchgeführt.

Die wichtigsten der in dieser Arbeit verwendeten Programme sind in Tabelle (7) zusammengestellt. Daneben stand noch eine Reihe von Hilfsprogrammen zur Verfügung, wie z.B. AEDABSC, das die vom automatischen Einkristalldiffraktometer gelieferten Daten so umformte, daß sie in das SHELX-Programm eingegeben werden konnten. Einfache Berechnungen wie z.B. die Bestimmung der Gitterkonstanten einfacher Systeme wurden mit einem programmierbaren Taschenrechner durchgeführt. Die Programme hierfür wurden selbst verfaßt.

Tabelle 7

In der vorliegenden Arbeit verwendete Rechenprogramme

Programmname	Aufgabe
VISSER (76)	Indizierung von Pulver- aufnahmen
PULVER	Bestimmung von Gitter- konstanten
SHELX 76	Strukturberechnung mit Einkristalldaten
ORTEPOESER	Zeichnen von Strukturen

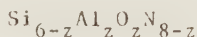
Experimenteller Teil

Wie schon eingangs ausgeführt wurde, ist Siliciumnitrid ein keramischer Werkstoff mit ausgezeichneten Eigenschaften, der aber durch Reaktionssintern nicht zur benötigten Dichte verfestigt werden kann. Deshalb werden höher beanspruchte Formkörper nach dem Heißpreßverfahren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Additive können die erforderlichen Reaktionsbedingungen günstiger gestaltet werden (25, 77, 78, 79).

Annähernd gleichzeitig fanden K.H. Jack (31) in Großbritannien und Oyama u.a. (32) in Japan heraus, daß sich beim Heißpressen von α -Siliciumnitrid und Aluminiumoxid neue Phasen bilden, die im β -Siliciumnitridgitter kristallisieren, wenn der Aluminiumgehalt nicht zu groß ist. Diese Verbindungen werden Sialone genannt.

Zur Untersuchung dieser Verbindungen standen jedoch nur Pulverpräparate zur Verfügung. Man stellte fest, daß zugleich mit dem Einbau des Aluminiumoxids das Kristallgitter kontinuierlich aufgeweitet wird. Da die Röntgenaufnahmen keine Überstrukturreflexe zeigten, liegt die Vermutung nahe, daß Aluminium und Sauerstoff Silicium und Stickstoff statistisch ersetzen.

Beim Einbau der Fremdionen wurde bisher nur der Fall diskutiert, daß die Zahl der Atome pro Elementarzelle gleich bleibt. In diesem Fall lassen sich die Verbindungen mit der allgemeinen Formel



beschreiben. Die Elektroneutralität bleibt hierbei gewahrt. Mit einer solchen Verbindungsreihe wird jedoch nur ein geringer Teil der möglichen quaternären Verbindungen beschrieben.

Die Zahl der möglichen Verbindungen vergrößert sich, wenn Leerstellen eingebaut oder Atome auf Zwischengitterplätze gebracht werden. Tatsächlich zeigen die eigenen Untersuchungen, daß dieser Fall häufig auftritt. Es können Anionen Zwischengitterplätze besetzen oder Leerstellen im Kationenteilgitter auftreten.

Die Methoden, nach denen bisher Sialone dargestellt wurden, sind in Tabelle (8) zusammengestellt.

Tabelle 8

Darstellungsmethoden für Sialone, eine Literaturübersicht

Versuchsdurchführung	Ausgangsverbindungen	durchschn. Temperatur	Produkte	Lit.
Heißpressen	α - Si_3N_4 und α - Al_2O_3	1700°C	Formkörper	(31)
Heißpressen	α - Si_3N_4 und α - Al_2O_3	1760°C	Formkörper	(32)
Heißpressen	Si_3N_4 , AlN und SiO_2	1800°C	Formkörper	(56)
Sintern	Si_3N_4 und Metakaolin	1600°C	Sinterkörper	(61)
Nitridierung	Metakaolin	1400°C	Sialon-AlN-Pulvergemische	(54)

Das Heipressverfahren ist apparativ sehr aufwendig. Deshalb werden derart hergestellte Sialone nur bei besonderen Anlässen verwendet. Daher versuchte man, von natürlich vorkommendem Metakaolin ausgehend durch Reduktion Sialone herzustellen. Hierbei fällt jedoch Aluminiumnitrid als Nebenprodukt an, sodaß der Herstellung eine Reinigung der Produkte folgen muß (54).

Ausnutzung des Hedvall-Effektes bei der Reaktion zwischen Siliciumnitrid und Aluminiumoxid

Reaktionen zwischen festen Phasen sind in ihrer Geschwindigkeit durch die Diffusionsverhältnisse in den festen Phasen bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten wachsen im allgemeinen mit steigender Temperatur.

Sie zeigen jedoch Anomalien im Bereich von Phasenumwandlungen. Der Diffusionskoeffizient kann im Umwandlungsbereich gegen Unendlich steigen, wenn die Umwandlungen mit ausgedehnten Platzwechselvorgängen verbunden sind. In Gemengen hat diese größere Beweglichkeit eine erhöhte Reaktivität zu mehrkomponentigen Phasen zur Folge. Diese Anomalie in der Reaktionsgeschwindigkeit von Festkörperreaktionen wird allgemein als Hedvall-Effekt bezeichnet. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit lag die Frage nahe, ob die Bildung von Sialonen durch die Ausnutzung des Hedvall-Effektes beeinflussbar ist.

Über Phasenumwandlungen der Siliciumnitridmodifikationen ineinander - insbesondere über die Umwandlungsbedingungen und die Umwandlungstemperatur - ist nur wenig bekannt. Daher konnte nur die Umwandlung von γ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid systematisch ausgewertet werden. Die Temperatur dieser Phasenumwandlung ist die im Aluminium-Sauerstoff-System höchste Phasenumwandlungstemperatur.

Als Ausgangsgemisch wurde γ -Aluminiumoxid und von der Firma Merck bezogenes Siliciumnitrid eingesetzt. Nach den Röntgenaufnahmen bestand dieses Präparat zu mindestens 90 % aus β -Siliciumnitrid und zu etwa 10 % aus α -Siliciumnitrid. Die beiden Ausgangsverbindungen wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 innig vermengt und anschließend in einer isostatischen Druckpresse mit einem Druck von etwa 6 kbar zu Tabletten gepreßt.

Die Preßlinge wurden mehrere Tage lang bei verschiedenen Temperaturen, die in Tabelle (9) aufgeführt sind, unter Stickstoff getempert. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben entnommen, um den Verlauf der Reaktion röntgenographisch zu verfolgen.

Tabelle 9

Versuchsparameter bei Reaktionen zwischen Siliciumnitrid und Aluminiumoxid unter Ausnutzung des Hedvall-Effektes

Versuch I		Versuch II	
Dauer (Tage)	Temperatur (°C)	Dauer (Tage)	Temperatur (°C)
3	800 - 810	2	860 - 880
6	800 - 820	3	900
3	840 - 850		
5	980 - 990		

Die Reaktion wurde abgebrochen, wenn die Röntgendiagramme erkennen ließen, daß sich alles γ -Aluminiumoxid über κ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid umgewandelt hatte. Durch sorgfältiges Ausmessen des 002-Reflexes des Siliciumnitrids wurde kontrolliert, ob Fremdionen in das Gitter eingebaut worden waren.

In einem weiteren Versuch wurde das feingepulverte Ausgangsgemisch in einer Belt-Apparatur, deren Benutzung Herr Prof. Dr. Range freundlicherweise gestattet hatte, bei 2.5 kbar und 1700°C ca. 15 Minuten gepreßt. Die erhaltene Tablette wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht.

Bei keinem einzigen der hier geschilderten Versuche konnte eine Veränderung der Lage des 002-Reflexes des Siliciumnitrids festgestellt werden. Ebenso wenig hatten sich die Intensitäten der Reflexe des Siliciumnitrids verändert. Zusätzliche Interferenzen, die auf eine zumindest teilweise Bildung eines Sialons hingewiesen hätten, waren nicht zu beobachten gewesen. Selbst bei der Phasenumwandlung γ -Aluminiumoxid in das α -Aluminiumoxid ist dieses offensichtlich nicht reaktiv genug, um Silicium-Stickstoffbindungen aufzubrechen und ein Sialon zu bilden.

Nitridierung von Metall-Metallnitrid-Gemischen

Die direkte Nitridierung von Metall-Metallnitrid-Gemischen sollte an sich zu Gemengen der Nitride oder zu ternären Nitridphasen führen, aber keine sauerstoffhaltigen Verbindungen ergeben. Vorversuche hatten aber gezeigt, daß unter den Reaktionsbedingungen der als Gefäßmaterial verwendete Korund ausreichend Sauerstoff zur Bildung von Sialonen liefern kann.

Nitridierung von Siliciumnitrid-Aluminium-Gemischen

Siliciumnitrid und Aluminiumfeinstschliff wurden in Äquimolaren Mengen miteinander vermischt und unter konstantem Stickstoffpartialdruck nitridiert. Die Reaktionstemperatur betrug zwischen 1050 und 1080°C und wurde etwa 3 Stunden aufrechterhalten. Danach wurde unter Stickstoff abgekühlt. Die entstandenen Präparate wurden röntgenographisch untersucht.

In Abänderung der zuvor beschriebenen Versuchsdurchführung wurde eine weitere Reaktion durchgeführt, bei der zunächst im Vakuum auf 850°C aufgeheizt worden war. Erst nachdem diese Temperatur erreicht war, wurde nachgereinigter Stickstoff über das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurde die Temperatur wiederum auf 1050 bis 1080°C erhöht. Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch untersucht. In beiden Fällen waren Gemenge von Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid entstanden. Hinweise auf die Bildung ternärer oder quaternärer Phasen konnten nicht erhalten werden.

Nitridierung von Silicium-Aluminiumnitrid-Gemischen

Ein Gemisch von 2 Grammatom Silicium und 5.33 Mol Aluminiumnitrid wurden im Stickstoffstrom auf 1360 bis 1400°C aufgeheizt. Die Reaktionstemperatur wurde etwa 5 Stunden aufrechterhalten; dann wurde wiederum im

Stickstoffstrom abgekühlt. Die röntgenographische Untersuchung der Produkte ergab, daß auch in diesem Fall ein Gemenge von Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid entstanden war.

Wie sich schon bei den Untersuchungen zum Hedvall-Effekt herausgestellt hatte, scheint die Beweglichkeit der Gitterbausteine in den Nitriden derart gering zu sein, daß aufgrund der Volumdiffusion keine Reaktion erfolgt. Eine Reaktion hervorgerufen durch Oberflächendiffusion läßt sich nicht ausschließen, kann aber wegen der geringen umgesetzten Mengen nicht nachgewiesen werden.

Nitridierung von Metallgemischen

Die zur Reaktion benötigte Temperatur kann häufig stark herabgesetzt werden, wenn die Reaktionspartner in feinstverteilter Form eingesetzt werden. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß ein erheblicher Anteil der eingesetzten Verbindungen durch Oberflächendiffusion umgesetzt werden kann. Nur eine untergeordnete Rolle dürfte der infolge der größeren Oberfläche erhöhte Energieinhalt der Teilchen spielen.

Als besonders feinteiliges Ausgangsgemisch wurde in einer Versuchsserie ein Gemisch von feinteiligem Silicium und Aluminiumfeinstschliff zur Nitridierung eingesetzt. In einer weiteren Reihe wurde Silumin verwendet. Hierbei handelt es sich um ein eutektisches Gemenge von Aluminium mit 11.3 At% Silicium (vgl. Abb. 8). Die direkte Nitridierung beider Systeme - des Silumins und der Silicium-Aluminium-Gemische - sollte an sich ebenfalls zu einem Gemenge von Aluminiumnitrid und Siliciumnitrid oder zu ternären Silicium-Aluminium-Stickstoff-Phasen führen und keine Sialone ergeben. Wie bereits erwähnt, hatten aber Vorversuche gezeigt, daß unter den Reaktionsbedingungen der als Gefäßmaterial verwendete Korund ausreichend Sauerstoff zur Sialonbildung liefern kann.

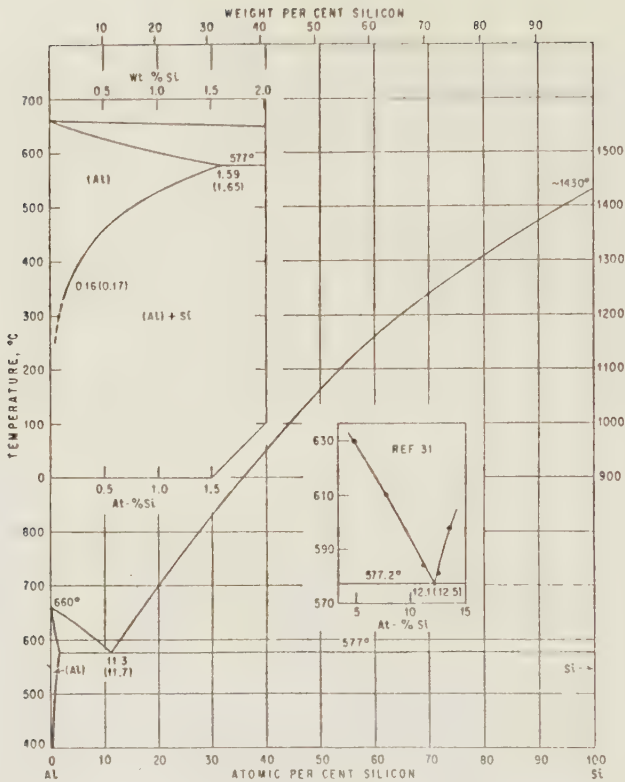


Fig. 77. Al-Si

Abbildung 8

Phasendiagramm Silicium-Aluminium

(entnommen Hansen, Constitution of binary alloys)

Feilspäne einer Siluminlegierung wurden unter konstantem Stickstoffpartialdruck nitridiert. Die Reaktionstemperatur betrug 1350 bis 1400°C und wurde etwa 3 h aufrechterhalten. Sialone anderer Zusammensetzung wurden aus Gemischen von Siliciumpulver und Aluminiumfeinstschliff erhalten.

Da mit nachgereinigtem Stickstoff in vielen Fällen überwiegend oxidische Phasen erhalten worden waren, wurde zusätzlich über Oxyorb gereinigter Stickstoff

verwendet. Nach Angaben der Firma Linde besteht Oxy-sorb aus Kieselsäure, die oberflächlich mit Chrom(II)-Verbindungen behandelt wurde. Hiermit konnten Sauerstoff und Wasser weitgehend aus dem Reaktionsgas entfernt werden.

Auf eine exakte Bestimmung und Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes wurde verzichtet, nachdem festgestellt worden war, daß die Präparate auch dann Sauerstoff enthielten, wenn peinlichst auf dessen Ausschluß geachtet worden war. Untersuchungen von R.B. Guthrie und F.L. Riley (80) hatten gezeigt, daß hierfür die Aluminiumoxidkeramik verantwortlich gemacht werden muß. Die Autoren stellten fest, daß bei 1375°C über Aluminiumoxid ein Gleichgewichtsdampfdruck an AlO und Al₂O von 2×10^{-14} und 5×10^{-15} atm herrschen soll. Diese Aluminiumsuboxide sollten nach folgenden Reaktionen entstehen.



Hieraus geht hervor, daß unabhängig von den außen eingestellten Bedingungen ein zur Bildung oxidischer Phasen ausreichender Sauerstoffpartialdruck im Innern des Arbeitsrohres besteht.

Im Kontakt mit elementarem Aluminium und Silicium kommen als weitere wichtige Reaktionen die Bildung von Aluminiumsuboxiden nach



in Frage. Bei der Verwendung von Aluminiumoxidkeramik muß daher immer mit einem Aluminiumoxideinbau gerechnet werden.

Bei der Versuchsdurchführung wurden die Metallgemische mindestens 2 h bei der Reaktionstemperatur nitridiert. Nach Beendigung der Versuche wurden von den Präparaten

Röntgenaufnahmen angefertigt. Enthielten die Präparate noch nicht abreagiertes Silicium, wurde dieses mit einem Gemisch von konzentrierter Flußsäure und Salpetersäure, die in gleichen Volumteilen vermischt worden waren, bei Raumtemperatur entfernt, bevor die Verbindungen analysiert wurden. Dieses Säuregemisch hätte auch Aluminiumnitrid vollständig aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Anschließend wurden die Substanzen mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Um sicherzustellen, daß sich die Präparate während dieser Behandlung nicht verändert hatten, wurden anschließend nochmals Röntgenaufnahmen angefertigt.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle (10) zusammengestellt.

Tabelle 10

Ergebnisse der Analysen von Präparaten, die durch Nitrierung von Silicium-Aluminium-Gemischen synthetisiert worden waren.

Ausgangsgemisch Gewichtsverh. Si/Al (Molverh. Si/Al)	Präparate Gewichtsprocente (Atomprocente)				Röntgenogr. nachgewiesene Phasen
	Si	Al	N	O	
1.00/0.25 (1.00/0.26)	46.5 (33.3)	11.9 (8.8)	30.9 (44.4)	10.7 (13.5)	β' (I)
1.00/0.26 (1.00/0.27)	46.9 (33.7)	12.1 (9.1)	31.0 (44.6)	10.0 (12.7)	β' (I)
1.00/0.64 (1.00/0.45)	39.3 (28.2)	16.8 (12.5)	22.4 (32.2)	21.5 (27.1)	β' (I), β' (II)
1.00/0.64 (1.00/0.67)	41.0 (29.4)	17.6 (13.1)	30.5 (43.8)	10.9 (13.7)	β' (I), β' (II)
1.00/0.66 (1.00/0.69)	36.3 (26.1)	20.5 (15.3)	23.4 (33.7)	19.8 (25.0)	β' (I), β' (II)
1.00/1.00 (1.00/1.04)	37.5 (27.0)	19.8 (14.9)	24.0 (34.7)	18.5 (23.4)	β' (I), β' (II)
1.00/1.28 (1.00/1.33)	36.0 (26.0)	24.6 (18.5)	30.5 (44.1)	9.1 (11.5)	β' (I), β' (II)
1.00/1.50 (1.00/1.56)	30.0 (21.6)	28.0 (21.0)	22.9 (33.1)	19.1 (24.2)	β' (I), β' (II)
1.00/2.34 (1.00/2.44)	28.5 (20.5)	30.1 (22.6)	25.7 (37.1)	15.7 (19.8)	β' (I), β' (II)
1.00/2.56 (1.00/2.67)	32.8 (23.6)	24.8 (18.6)	23.7 (34.2)	18.8 (23.7)	β' (II)
1.00/4.01 (1.00/4.17)	24.6 (17.8)	34.0 (25.6)	22.6 (32.8)	18.8 (23.9)	β' (II)
1.00/6.44 (1.00/6.70)	8.3 (6.0)	53.4 (40.4)	25.4 (37.0)	13.0 (16.6)	Orthorhomb. indizierb. Verb.

Die Röntgenaufnahmen erwiesen, daß bei den Reaktionen keine Gemenge von Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid, sondern quartäre Phasen entstanden waren. Diese kristallisieren im β -Siliciumnitridgitter, wenn der Siliciumgehalt hoch genug war. Bei sehr tiefen Siliciumgehalten wurde eine weitere Phase erhalten, deren Struktur sich unter Umständen von der des Aluminiumnitrids ableitet, mit dem es hinsichtlich der Zusammensetzung eine Ähnlichkeit aufweist.

Zwischen Zusammensetzung der Präparate und dem Verhältnis der eingesetzten Metalle besteht kein einfacher Zusammenhang. Der Aluminiumgehalt steigt zwar grundsätzlich mit der Menge eingesetzten Aluminiums stark an, die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte, die aus der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % errechnet wurden, weisen aber keine einfache Beziehung zu gefundenen Silicium- und Aluminiumgehalten auf. Das Verhältnis der Metalle zueinander ist im Reaktionsprodukt und im Ausgangsgemenge bei kleinen Aluminiumgehalten innerhalb der Fehlergrenzen gleich, erst bei relativ hohen Aluminiumzusätzen sinkt der Anteil an eingebautem Aluminium. Dies kann mit größeren Aluminiumverlusten bei der Synthese zusammenhängen. Metallisches Aluminium selbst hat unter den Reaktionsbedingungen einen sehr hohen Dampfdruck. Dadurch kommt es, daß das Oxid in Form von Suboxiden verdampfen kann. Die erwartete Abscheidung von Aluminiumnitrid an kälteren Ofenteilen, die bei der Verdampfung von Aluminiummetall zu erwarten gewesen wäre, wurde allerdings nicht in nennenswertem Umfang beobachtet.

Die Darstellung von Sialonpräparaten durch Nitridierung der Elemente Silicium und Aluminium wurde bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben (vgl. Tab. 8). Eigene Untersuchungen zeigten, daß dies auf die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen zurückzuführen ist. Die Nitridierung eines Gemisches von Siliciumpulver und

Aluminiumgrieß führte nämlich zu einem Gemenge von Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid. Grund hierfür war die Entmischung der Metalle, da Silicium eine höhere Dichte als Aluminium besitzt. Die Verwendung von Aluminiumbronze führte dagegen zu den gewünschten Verbindungen, da diese infolge ihrer Oberflächenbehandlung große Adhäsionskräfte besaß. Dabei erwies sich, daß die oberflächenaktiven Stoffe die Reinheit der Produkte nicht beeinträchtigen.

Nitridierung von Metall-Metalloxidgemischen

Da sich ergeben hatte, daß allein aus der Korundkeramik genügend Sauerstoff in die Nitridierungsatmosphäre gelangen kann, um quartäre Phasen entstehen zu lassen, wurde versucht, durch ein größeres Sauerstoffangebot im Ausgangsgemisch die Sauerstoffaufnahme aus der Keramik zurückzudrängen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Metall-Metalloxidgemische nitridiert.

Nitridierung von Aluminium-Siliciumdioxid-Gemischen

Gemahlener Quarzsand und Aluminiumbronze wurden in einem Molverhältnis von 1:1 gemischt und im Stickstoffstrom nitridiert. Die Reaktion wurde durchschnittlich 3 bis 4 h bei 1290 bis 1310°C durchgeführt. Nachdem abgekühlt worden war, wurden die Präparate röntgenographisch untersucht. Die Röntgenaufnahmen zeigten eine Vielzahl von Reflexen. Die intensivsten hiervon konnten dem α -Cristobalit und dem Mullit zugeordnet werden. Die Bildung schon bekannter stickstoffhaltiger Phasen wurde nicht beobachtet. Zu den gleichen Hauptprodukten gelangte man, wenn der Stickstoff mit Argon verdünnt wurde oder wenn anstelle von Quarzsand getrocknetes Kieselgel verwendet wurde.

Nitridierung von Silicium-Aluminiumoxid-Gemischen

Da Aluminiumoxid mit großer Oberfläche stets große Mengen Feuchtigkeit adsorbiert enthält, wurde es zuvor im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid bei 110°C getrocknet. Darauf wurden verschiedene Mischungen von pulverisiertem metallischen Silicium und Aluminiumoxid bereitet und im Stickstoffstrom auf 1350 bis 1450°C erhitzt. Nach ca. 2 h wurde die Reaktion beendet. Von den Präparaten wurden Röntgenaufnahmen angefertigt. Diese ergaben keinen feststellbaren Einbau von Aluminium und Sauerstoff in das Siliciumnitrid. Neben den Reflexen des β -Siliciumnitrids lagen die des Aluminiumoxids unverändert vor. Eine Trennung der beiden Verbindungen ist weder auf chemischem noch auf physikalischem Weg möglich. Deshalb konnten auch keine Analysen durchgeführt werden. Bei der zuvor beschriebenen Versuchsreihe wurde darauf hingewiesen, daß bei der Verwendung von Korundkeramik immer Aluminium und Sauerstoff in das β -Siliciumnitrid eingebaut wird. Dies sollte auch hier der Fall sein. Ein darüber hinausgehender Einbau von Fremdionen konnte jedoch sicherlich nicht erreicht werden.

Nitridierung von Silicium-Aluminium-Magnesiumoxid-Gemischen

Auf der Suche nach einer Möglichkeit, gezielt Sauerstoff in β' -Sialone einzubauen, wurde auch geprüft, welchen Einfluß die Zugabe von Magnesiumoxid auf die gebildeten Phasen besitzt.

Es sollte möglich sein, daß Magnesium in das β -Siliciumgitter mit eingebaut wird, da es aufgrund seiner Ionen-größe noch tetraedrisch koordiniert werden kann. Ausschlaggebend für die Verwendung von Magnesiumoxid in dieser Versuchsreihe war jedoch, daß es nicht so reaktionsträge ist wie Aluminiumoxid; es zerfällt bei den zur Reaktion benötigten Temperaturen aber noch nicht in die Elemente. Bei hohen Temperaturen kann es jedoch leicht reduziert werden, wie Transportversuche in einem Temperaturgefälle von 1700 auf 1450°C beweisen (81, 82).

Magnesiumoxidstaub, Siliciumpulver und Aluminiumbronze wurden in unterschiedlichen Verhältnissen miteinander vermischt und im Korundschiffchen auf 1350 bis 1450°C erhitzt. Als Reaktionsgas diente ein Gemisch von Stickstoff und Ammoniak. Stickstoff wurde über Oxsorb gereinigt, Ammoniak über fester Kalilauge getrocknet. Auf weitere Reinigungsoperationen wurde verzichtet.

Die Gemische wurden mindestens 2 h bei der Reaktionstemperatur nitridiert und anschließend über Nacht abgekühlt. Darauf wurden von den Präparaten Röntgenaufnahmen angefertigt. Über diese wurde kontrolliert, ob die Präparate noch Ausgangsmaterialien enthielten, und zugleich wurden die entstandenen Verbindungen charakterisiert.

Die Ergebnisse der röntgenographischen und chemischen Analysen sind in der Tabelle (11) zusammengestellt. Im Abschnitt a) wurden die Präparate zusammengefaßt, für deren Herstellung das Molverhältnis Magnesiumoxid zu Aluminium 1:2 betragen hatte. Bei den unter b) aufgeführten Produkten ist dieses Verhältnis nicht mehr eingehalten worden.

Tabelle 11

Ergebnisse der Analysen von Präparaten aus der Reaktion
 $\text{Si} + \text{Al} + \text{MgO} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$ bei 1350 bis 1450°C

In der Spalte röntgenographisch nachgewiesene Phasen bedeuten

- a = $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -artige Struktur
- b = $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -artige Struktur
- c = MgSiN_2 -artige Struktur
- d = MgSiN_2 - $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -artige Struktur
- e = $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -artige Struktur
- f = kubisch indizierbare Phase

Ausgangsgemisch Gew. Verhältnis Si/Al/Mg/O (Molverhältnis Si/Al/MgO)	Reaktionsprodukte Zusammensetzung Gewichtsprocente (Molprocente)					Röntgeno- graphisch nachgewie- sene Phasen
	Si	Al	Mg	N	O	
a) 9.0/52.1/23.5/15.4 (10.0/60.0/30.0)	8.5 (6.1)	46.4 (35.0)	5.0 (4.3)	20.0 (29.1)	20.1 (25.6)	c
18.3/46.9/21.0/13.8 (10.0/26.7/13.3)	9.3 (6.7)	45.0 (34.0)	5.3 (4.4)	19.2 (27.9)	21.1 (26.9)	c
27.6/41.4/18.7/12.3 (10.0/15.6/7.8)	21.6 (15.6)	32.5 (24.4)	3.8 (3.2)	20.2 (29.1)	21.9 (27.7)	b, c
37.3/35.9/16.2/10.6 (10.0/10.0/5.0)	24.1 (17.4)	32.5 (24.5)	2.1 (1.7)	21.6 (31.3)	19.7 (25.0)	b, c
47.2/30.4/13.5/8.9 (10.0/6.7/3.3)	21.5 (15.5)	36.0 (27.0)	1.6 (1.3)	23.8 (34.4)	17.1 (21.7)	a, b
52.2/27.6/12.2/8.0 (10.0/5.5/2.7)	36.9 (26.5)	19.0 (14.2)	2.6 (2.2)	26.6 (38.3)	14.9 (18.8)	b
57.5/24.3/11.0/7.2 (10.0/4.4/2.2)	41.0 (29.4)	16.5 (12.3)	./. ./.	27.4 (39.3)	15.1 (19.0)	a
62.3/21.6/9.7/6.4 (10.0/3.6/1.8)	41.9 (30.0)	16.0 (11.7)	2.1 (1.7)	33.3 (47.8)	6.7 (8.8)	a
67.6/18.8/8.2/5.4 (10.0/2.9/1.45)	43.4 (31.1)	13.1 (9.8)	1.7 (1.4)	30.0 (43.0)	11.7 (14.7)	b
78.2/12.8/5.4/3.6 (10.0/1.7/0.85)	47.6 (34.0)	9.6 (7.1)	1.1 (0.9)	31.2 (44.7)	10.5 (13.2)	b
89.5/6.0/2.7/1.8 (10.0/0.7/0.35)	52.5 (37.6)	5.5 (4.1)	./. ./.	30.9 (44.4)	11.1 (14.0)	b
b) 5.1/87.7/4.4/2.9 (5/90/5)	8.7 (6.3)	46.5 (35.1)	3.2 (2.7)	15.9 (23.1)	25.7 (32.7)	c
	16.5 (12.0)	41.6 (31.4)	1.9 (1.6)	23.0 (33.4)	17.0 (21.6)	c

10.1/82.6/4.4/2.9 (10/85/5)	12.5 (9.1)	42.4 (32.1)	2.3 (1.9)	14.0 (20.3)	28.8 (36.7)	c
25.1/67.6/4.4/2.9 (25/70/5)	27.8 (20.1)	27.2 (20.4)	2.5 (2.1)	20.2 (29.2)	22.3 (28.2)	b
35.1/57.7/4.3/2.9 (35/60/5)	41.7 (29.7)	9.8 (7.3)	1.3 (1.1)	16.2 (23.1)	31.0 (38.8)	a, b
49.8/43.1/4.3/2.8 (50/45/5)	43.0 (30.8)	12.9 (9.6)	1.1 (0.9)	26.4 (37.9)	16.6 (20.8)	a, b
59.5/33.4/4.3/2.8 (60/35/5)	41.8 (30.1)	17.4 (13.1)	./. ./.	29.1 (42.0)	11.7 (14.8)	a, b, c
14.8/71.0/8.5/5.6 (15/75/10)	22.7 (16.4)	34.2 (25.7)	1.5 (1.3)	22.1 (32.0)	19.5 (24.7)	a
39.1/46.9/8.5/5.6 (40/50/10)	38.9 (27.8)	17.7 (13.2)	1.8 (1.5)	29.1 (41.8)	12.5 (15.7)	a, b
48.7/37.4/8.4/5.5 (50/40/10)	39.7 (28.5)	13.4 (10.0)	2.6 (2.2)	19.6 (28.2)	24.7 (31.1)	a, b
4.8/74.3/12.6/8.3 (5/80/15)	8.7 (6.3)	45.2 (34.1)	3.1 (2.6)	12.3 (17.9)	30.7 (39.1)	c
19.2/60.1/12.5/8.2 (20/65/15)	29.0 (20.7)	10.1 (7.5)	20.6 (17.0)	23.2 (33.3)	17.1 (21.5)	b
	36.9 (27.0)	4.9 (3.7)	11.2 (9.5)	16.9 (24.7)	27.4 (35.1)	b, c
38.2/41.3/12.4/8.2 (40/45/15)	42.0 (30.1)	13.6 (10.1)	1.4 (1.2)	25.5 (36.6)	17.5 (22.0)	a, b
	42.3 (30.3)	14.7 (11.0)	1.4 (1.2)	29.8 (42.8)	11.8 (14.8)	a, b
9.4/63.2/16.3/10.7 (10/70/20)	16.4 (11.8)	35.9 (27.0)	7.9 (6.6)	23.8 (34.4)	16.0 (20.2)	c, e
18.8/54.2/16.3/10.7 (20/60/20)	27.8 (20.0)	24.2 (18.1)	3.9 (3.2)	16.6 (23.9)	27.5 (34.7)	b, c
32.7/40.4/16.2/10.7 (35/45/20)	17.5 (12.6)	38.9 (29.2)	2.9 (2.4)	22.8 (33.0)	17.9 (22.7)	d

37.3/35.6/16.2/10.6 (40/40/20)	24.0 (17.3)	29.0 (21.7)	4.6 (3.8)	20.5 (29.6)	21.9 (27.6)	d
4.6/62.2/20.0/13.2 (5/70/25)	10.2 (7.4)	43.4 (32.6)	5.7 (4.7)	20.1 (29.1)	20.6 (26.1)	c
12.0/54.9/20.0/13.1 (13/62/25)	21.2 (15.3)	24.4 (18.3)	7.6 (6.3)	6.1 (8.8)	40.7 (51.4)	f
15.7/51.3/19.9/13.1 (17/58/25)	21.7 (15.6)	26.7 (20.0)	6.6 (5.5)	10.9 (15.7)	34.1 (43.1)	b, f
18.4/48.6/19.9/13.1 (20/55/25)	28.2 (20.3)	28.2 (20.4)	3.4 (2.8)	24.1 (34.8)	17.1 (21.6)	b, c
21.1/45.9/19.9/13.1 (23/52/25)	25.8 (18.5)	25.4 (19.0)	3.5 (2.9)	13.2 (19.0)	32.1 (40.5)	b
30.2/36.9/19.8/13.0 (33/42/25)	22.5 (16.2)	29.8 (22.4)	6.6 (5.5)	22.3 (32.2)	18.8 (23.8)	d
8.0/47.6/26.8/17.6 (9/56/35)	25.0 (18.0)	17.7 (13.2)	9.8 (8.1)	4.2 (8.1)	43.3 (54.6)	d
33.6/12.1/32.7/21.5 (40/15/45)	45.6 (32.6)	7.1 (5.3)	4.0 (3.3)	24.9 (35.7)	18.4 (23.1)	a, b
41.9/4.0/32.6/21.5 (50/5/45)	49.7 (35.6)	7.1 (5.3)	1.2 (1.0)	30.2 (43.3)	11.8 (14.8)	b
4.2/36.0/36.1/23.7 (5/45/50)	14.5 (10.5)	23.8 (17.9)	19.3 (16.1)	10.7 (15.5)	31.7 (40.1)	d
8.2/27.4/38.9/25.6 (10/35/55)	20.4 (14.7)	19.7 (14.8)	19.2 (16.0)	17.1 (24.7)	23.6 (29.8)	d
16.3/19.5/38.7/25.5 (20/25/55)	28.0 (20.1)	11.8 (8.8)	17.6 (14.6)	16.4 (23.5)	26.2 (33.0)	a, b,
24.3/11.7/38.6/25.4 (30/15/55)	42.8 (30.9)	8.3 (6.2)	5.4 (4.5)	25.1 (36.3)	17.4 (22.0)	a, b
32.3/3.9/38.5/25.3 (40/5/55)	47.6 (34.1)	4.3 (3.2)	3.5 (2.9)	21.1 (30.3)	23.5 (29.5)	b, c
3.9/22.7/44.3/29.1 (5/30/65)	9.9 (7.1)	18.9 (14.1)	28.0 (23.2)	5.8 (8.4)	37.4 (47.2)	c

11.8/15.1/44.1/29.0 (15/20/65)	29.4 (21.1)	9.6 (7.2)	18.9 (15.7)	16.1 (23.2)	26.0 (32.8)	a, b, c
	24.5 (17.6)	27.4 (20.5)	2.6 (2.2)	12.3 (17.7)	33.2 (41.9)	d
19.5/7.5/44.0/28.9 (25/10/65)	31.5 (22.7)	25.0 (18.7)	2.0 (1.7)	25.0 (36.1)	16.5 (20.8)	b
35.7/38.8/15.4/10.2 (38/45/19)	23.1 (16.7)	30.3 (22.7)	5.8 (4.8)	22.1 (32.0)	18.8 (23.8)	b, c, e
	16.6 (12.0)	33.3 (25.0)	5.2 (4.3)	10.8 (15.6)	34.1 (43.1)	a, c
29.8/42.1/16.9/11.1 (32/47/21)	21.1 (15.2)	32.7 (24.6)	6.0 (5.0)	24.1 (34.8)	16.1 (20.4)	a, c
32.5/38.8/17.3/11.4 (35/43.5/21.5)	18.9 (13.7)	34.7 (26.1)	4.0 (3.3)	16.6 (24.1)	25.8 (32.8)	c, e
29.6/40.5/18.0/11.9 (32/45.5/22.5)	20.0 (14.4)	31.2 (23.4)	8.2 (6.8)	22.1 (31.9)	18.5 (23.4)	a, c
35.0/34.5/18.4/12.1 (38/39/23)	21.3 (15.4)	31.4 (23.6)	5.1 (4.3)	18.4 (26.6)	23.8 (30.2)	a
32.3/37.2/18.4/12.1 (35/42/23)	21.7 (15.7)	30.7 (23.1)	7.1 (5.9)	22.5 (32.6)	18.0 (22.8)	a, c
28.5/39.8/19.1/12.6 (31/45/24)	20.7 (15.0)	33.3 (25.1)	5.4 (4.5)	21.2 (30.8)	19.4 (24.6)	a, c
16.1/40.1/26.4/17.4 (20/52/38)	27.1 (19.5)	26.8 (20.1)	3.3 (2.8)	18.9 (27.3)	23.9 (30.3)	b, c, e
8.0/49.7/25.5/16.8 (9/58/33)	17.4 (12.5)	33.9 (25.5)	8.2 (6.8)	21.3 (30.8)	19.2 (24.3)	a, b, c
	13.1 (9.5)	30.1 (22.6)	11.9 (9.9)	5.6 (8.1)	39.3 (49.8)	f
5.6/26.3/41.1/27.0 (7/34/59)	13.6 (9.8)	39.8 (29.9)	5.1 (4.3)	18.4 (26.7)	23.1 (29.3)	c, d

Aus der Tabelle geht hervor, daß in der Mehrzahl Gemische verschiedener Phasen entstanden waren. Es konnten neben α - und β -Siliciumnitrid Verbindungen gefunden werden, die Röntgendiagramme ergaben, die nicht mit denen der Si_3N_4 -Phasen übereinstimmten. Außerdem wurde eine Verbindung erhalten, deren Röntgendiagramm kubisch indiziert werden konnte. Einige Reflexe schließlich konnten keiner der aufgeführten Verbindungen zugeordnet werden.

Obwohl bei den unter a) aufgeführten Proben das Verhältnis Aluminium zu Magnesium im Ausgangsgemisch immer 2:1 betragen hatte, wurde im Reaktionsprodukt immer ein Verhältnis größer 6.5 gefunden. Dabei trat ein Verhältnis von 7.2 ± 0.7 im Reaktionsprodukt relativ häufig auf. Die Tatsache, daß bei einem Ausgangsverhältnis wie im Spinell in den Präparaten wesentlich größere Verhältnisse Aluminium zu Magnesium gefunden wurden, spricht gegen die Annahme, daß als Grenzflächenphase ein Spinell auftritt. Anscheinend wird Aluminium unabhängig von dem absoluten Angebot in stärkerem Umfang eingebaut als Magnesium.

In allen Fällen sind beachtliche Sauerstoffmengen eingebaut. Bei hohen Aluminiumgehalten nimmt der Sauerstoffgehalt annähernd parallel zum Aluminiumgehalt ab, sodaß man einen Ersatz $\text{Si}^{+IV}\text{-N}^{-III}$ durch $\text{Al}^{+III}\text{-O}^{-II}$ annehmen könnte. Bei relativ niedrigen Aluminiumgehalten gilt dies allerdings nicht mehr. Bei der Beurteilung dieser Werte ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Sauerstoffgehalt als Differenz aller Analysenwerte auf 100 % ermittelt wurde, also mit allen Fehlern bei der Bestimmung der anderen Werte behaftet ist.

Auch der Zusammenhang zwischen der Art und der Zusammensetzung der auftretenden Phasen ist komplex. Auffallend ist, daß die Verbindungen, deren Röntgendiagramme keine Ähnlichkeit mehr mit denen von Siliciumnitridphasen

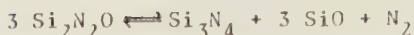
aufweisen, sich vor allem dann finden, wenn das Verhältnis von Aluminium zu Silicium im Reaktionsprodukt größer 2 ist.

Nitridierung von Silicium-Siliciumdioxid-Gemischen

Wie schon erwähnt wurde, muß bei der Herstellung von Siliciumnitridformteilen durch Heißpressen von α -Siliciumnitrid ausgegangen werden. Dieses wird mit verschiedenen fast ausnahmslos oxidischen Additiven wie z.B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid oder Yttriumoxid vermischt und bei Temperaturen über 1500°C und einem Druck von ca. 200 at verarbeitet. Dabei entsteht überwiegend β -Siliciumnitrid. Anscheinend werden die Additive mit in das Gitter eingebaut. Geht man von vornherein von β -Siliciumnitrid aus, so führt das Heißpressen zu schlechten mechanischen Eigenschaften. Offensichtlich stellt das Heißpressen nur eine andere Variante des Reaktionssinterns dar. Das Verhältnis von α - zu β -Phase erscheint demnach von großer Bedeutung bei der Herstellung von Siliciumnitrid.

Von Wild, Grieveson und Jack (23) wurde aufgrund von Strukturberechnungen an Pulverpräparaten der α -Phase gefordert, dieses als Oxynitrid der ungefähren Formel $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{1,5}\text{O}_{0,5}$ zu betrachten. In diesem Fall sollte man erwarten, daß bei der Nitridierung von Silicium die Entstehung dieser Phase durch höheren Sauerstoffpartialdruck begünstigt werden sollte.

Diese Überlegung habe ich als Ausgangspunkt einer Versuchsreihe gewählt, in der Gemische von metallischem Silicium und Siliciumdioxid bei Temperaturen um 1450°C nitridiert wurden. Die Reaktionstemperatur mußte deshalb so hoch gewählt werden, um die Bildung von Siliciumoxynitrid zu verhindern. Dieses ist bis 1300°C unter Argonatmosphäre stabil, zersetzt sich aber oberhalb dieser Temperatur. Nach Lortholary und Billy (83) wird die Zersetzungsreaktion nach der Gleichung



als Redoxvorgang formuliert.

Gepulvertes metallisches Silicium und feinstverriebenes Quarzpulver wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander vermischt. Die Proben wurden in einem Korundschiffchen unter strömendem, über Oxyorb gereinigtem Stickstoff auf 1450 bis 1500°C erhitzt. Die Reaktion wurde durchschnittlich 3 bis 4 h durchgeführt; abgekühlt wurde über Nacht. Der Reaktionsablauf wurde röntgenographisch kontrolliert. Nicht umgesetztes Siliciumdioxid hätte sich unter den Reaktionsbedingungen in Cristobalit umwandeln müssen und wäre daher sehr empfindlich nachzuweisen gewesen. Siliciumdioxid hatte sich aber immer quantitativ umgesetzt. Gleichzeitig wurde die Art der entstandenen Phasen festgestellt.

Der Silicium-, Aluminium- und Stickstoffgehalt wurde analytisch bestimmt, der Sauerstoffgehalt ergab sich aus der Differenz. Zur Ergänzung der Versuchsreihe wurden zusätzlich reines Silicium und Silicium unter Zugabe von Magnesium nitridiert. Das Magnesium sollte den Sauerstoffpartialdruck in der Nitridierungsatmosphäre herabsetzen, der von der Keramik herrührt. Eine Reihe normalerweise als Sauerstoffgetter verwendeter Elemente konnte nicht eingesetzt werden, da sie stabile Nitride bilden und so 'vergiftet' worden wären. Magnesium reagiert zwar auch mit Stickstoff, das Magnesiumnitrid zerfällt jedoch wieder bei weiterem Erhitzen. Desgleichen ist Magnesiumsilicid bei höheren Temperaturen instabil. Die Bildung von Magnesiumsiliciumnitrid konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da dieses nur entsteht, wenn während der Reaktion Ammoniak zugegen ist.

Ein Präparat, das zu annähernd gleichen Teilen aus α - und β -Phase bestanden hatte, wurde ein weiteres Mal - diesmal jedoch unter Ammoniak - 3 h auf 1450°C erhitzt, um festzustellen, ob hierdurch das Verhältnis der Siliciumnitridphasen zueinander nachträglich verändert werden

kann. Röntgenographisch konnte jedoch kein Unterschied zwischen Ausgangsprodukt und Reaktionsprodukt festgestellt werden.

In Tabelle (12) sind die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen und der röntgenographischen Untersuchungen zusammengestellt.

Tabelle 12

Ergebnisse der naßchemischen und röntgenographischen Analyse der aus Silicium und Siliciumdioxid durch Nitrierung hergestellten Präparate

Ausgangsgemisch Gewichtsprozent Si/O (Molverhältnisse Si/SiO ₂)	Reaktionsprodukt Gewichtsprozent (Atomprozent)				Röntgeno- graphisch nachgew. Phasen
	Si	Al	N	O	
100/0 (1.0000/0.0000)	57.6 (41.2)	2.1 (1.6)	37.3 (53.5)	3.0 (3.8)	α, β
93.7/6.3 (1.0000/0.0625)	56.7 (40.4)	2.4 (1.8)	36.3 (51.8)	4.8 (6.0)	α, β
88.8/11.2 (1.0000/0.1250)	54.6 (39.1)	5.1 (3.8)	36.1 (51.8)	4.2 (5.3)	α, β
84.8/15.2 (1.0000/0.1875)	54.5 (38.9)	2.1 (1.6)	28.5 (40.8)	14.9 (18.7)	α, β
81.4/18.6 (1.0000/0.2500)	53.7 (38.4)	2.7 (2.0)	27.1 (38.9)	16.5 (20.7)	α, β
63.7/36.3 (1.0000/1.0000)	54.5 (39.0)	2.6 (1.9)	29.4 (42.2)	13.5 (16.9)	β Mg
100/0 + Mg (1.0000/0.0000)	55.6 (39.7)	2.1 (1.6)	35.1 (50.3)	5.9 (7.4)	1.3 (1.1) α

Der Sauerstoffgehalt im Reaktionsprodukt steigt mit dem Siliciumdioxidgehalt im Ausgangsgemenge an, er scheint aber bei $15 \pm 2 \%$ einen Grenzwert zu erreichen. Dies entspricht dem Sauerstoffgehalt in der Phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Diese Phase ist allerdings röntgenographisch in dieser Versuchsreihe nicht aufgefunden worden.

Diskussion der entstandenen Phasen

Phasen mit Siliciumnitridstruktur

In allen Versuchsreihen wurden Verbindungen erhalten, deren Röntgendiagramme entweder denen des α - oder denen des β -Siliciumnitrids entsprachen. Bei den Gitterkonstanten traten allerdings zum Teil beachtliche Abweichungen auf, wahrscheinlich deshalb, weil nicht reines Siliciumnitrid sondern Sialone entstanden waren. Die sogenannten β' -Sialone, deren Röntgendiagramme dem des β -Siliciumnitrids entsprachen, wurden aus allen Gemischen erhalten, während die dem α -Siliciumnitrid analogen α' -Sialone nur aus oxidhaltigen Ausgangsgemischen oder aus Silicium selbst dargestellt werden konnten. Wurde dem Si und Al Magnesiumoxid beigemengt, besaß die Reaktionstemperatur großen Einfluß auf das Verhältnis von α' - zu β' -Sialon: Hohe Temperaturen begünstigen die Bildung von β' -Sialonen.

Die Anwendung des Begriffes Sialon ist hier etwas problematisch, da nach den Röntgendiagrammen hierzu auch Präparate gehörten, die bis zu 5 % Magnesium enthielten. Bei diesen magnesiumhaltigen "Sialonen" bzw. Siliciumnitridphasen musste allerdings offenbleiben, ob das Magnesium tatsächlich in das Kristallgitter eingebaut ist. Für einen Einbau spricht, daß auch bei sehr hohen Magnesium-Gehalten im Ausgangsgemisch die Reaktionsprodukte meistens weniger als 5 % Magnesium enthielten. In derartigen Systemen ist ein röntgenographischer Nachweis anderer Magnesium-haltiger Phasen relativ unempfindlich. Magnesiumoxid z. B. ist in einem Gemenge mit Siliciumnitrid nur gut zu erkennen, wenn mehr als 5 Gew.% vorliegen. Magnesiumsilicatphasen und Spinelldeckschichten sind mit noch geringerer Empfindlichkeit sicher erfaßbar.

α -Siliciumnitrid und α' -Sialone

Ein chemisch reines α -Siliciumnitrid wurde in keinem Fall erhalten. Alle Proben enthielten auch Aluminium und Sauerstoff. Daher wird in diesem Zusammenhang im folgenden nur mehr die Bezeichnung α' -Sialon verwendet. Im allgemeinen entsteht dieses α' -Sialon nur im Gemenge mit anderen Phasen, vor allem mit β' -Sialon. Phasenreines α' -Sialon lieferten nur die Ausgangsgemische, die aus

57.5 % Si, 24.3 % Al, 11.0 % Mg, 7.2 % O

62.3 % Si, 21.6 % Al, 9.7 % Mg, 6.4 % O

35.0 % Si, 34.5 % Al, 18.4 % Mg, 12.1 % O

1000 % Si und Zusatz von Mg

bestanden.

Die Aufstellung der Formeln ließ sich nicht willkürfrei durchführen, da der Sauerstoffgehalt nicht direkt bestimmt wurde. Nimmt man die Differenz der Analysenwerte auf 100 % als Gehalt an Sauerstoff, enthält dieser rechnerisch ermittelte Wert die Summe aller Analysenfehler. Formeln, bei denen ein durch Differenz auf 100 % erhaltener Sauerstoffwert angenommen wurde, sind in Tabelle 13 zusammen mit den Gitterdimensionen dieser Phasen aufgeführt.

Tabelle 13

Aus Analysendaten berechnete Strukturformeln und Gitterkonstanten phasenreiner α' -Sialone.
Die Sauerstoffwerte ergaben sich durch Differenz auf 100 %.

Ausgangsgemisch		Reaktionsprodukt	
Mol. Verhältnis	Formel	Gitterdimensionen	
Si/Al/MgO		a-Achse (Å)	c-Achse V_{ez}
10/4.4/2.2	$Si_{8.04}Al_{3.36} \boxed{M} 0.60^N 10.80^O 3.20$	7.807(11)	5.670 (8) 299.3
10/5.6/1.8	$Si_{8.24}Al_{3.28}MgO_{.48} \boxed{N} 13.14^O 2.31 \boxed{A} 0.55$	7.809(14)	5.679(11) 299.5
38/59/25	$Si_{4.27}Al_{6.55}Mg_{1.18} \boxed{N} 7.38^O 8.37 \boxed{A} 0.22$	Röntgeninterferenzen verbreitert, daher Gitterkonstantenbestimmung äußerst ungenau	
100 % Si + Mg	$Si_{10.91}Al_{0.44}Mg_{0.28} \boxed{M} 0.37^N 13.90^O 2.10$	7.785 (3)	5.644 (6) 296.2

Geht man von den experimentell bestimmten Werten für Silicium, Aluminium und Magnesium aus und führt eine Elektroneutralitätsbedingung ein, nach der Stickstoff zunächst in Form von Siliciumnitrid und bei einem Überschuß als Aluminiumnitrid gebunden sein soll und die danach verbleibenden Kationen als Oxide vorliegen sollen, ergeben sich Werte, die von 100 % abweichen. Die Größe dieser Abweichung kann als Kriterium für die Richtigkeit der Analysen und für die Einheitlichkeit der Präparate gewertet werden. Mit dieser zweiten Methode ergeben sich dann klassische Summenformeln von binären Nitriden und Oxiden, die in Strukturformeln umgerechnet werden können (Tabelle 14).

Tabelle 14

Unter Beachtung der Elektroneutralität berechnete Summen- und Strukturformeln phasenreiner α' -Sialone

Ausgangsgemisch Mol. Verhältnis	Reaktionsprodukt Summenformel
10/4.4/2.2	0.49 Si_3N_4 0.01 AlN 0.30 Al_2O_3
10/3.6/1.8	0.50 Si_3N_4 0.39 AlN 0.10 Al_2O_3 0.09 MgO
38/39/23	0.25 Si_3N_4 0.30 AlN 0.43 Al_2O_3 0.21 MgO
100 % Si + Mg	0.63 Si_3N_4 0.10 SiO_2 0.04 Al_2O_3 0.05 MgO

Strukturformel	Abweichung von 100 %
$\text{Si}_{8.20}\text{Al}_{3.40}\text{Mg}_{0.40}\text{N}_{10.99}\text{O}_{5.01}$	0.7
$\text{Si}_{8.24}\text{Al}_{3.26}\text{Mg}_{0.50}\text{N}_{13.16}\text{O}_{2.16}\text{Al}_{0.68}$	0.4
$\text{Si}_{4.28}\text{Al}_{6.54}\text{Mg}_{1.18}\text{N}_{7.38}\text{O}_{8.45}\text{Al}_{0.17}$	0.2
$\text{Si}_{11.00}\text{Al}_{0.44}\text{Mg}_{0.28}\text{N}_{0.28}\text{O}_{13.94}\text{Al}_{2.06}$	0.0

Ein Vergleich der Tabellen 13 und 14 zeigt, daß sich die Werte der stöchiometrischen Faktoren verändern, ihr Verhältnis zueinander aber nur bei Sauerstoff größere Differenzen aufweist.

Bei der Berechnung der Strukturformeln gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten. Man kann entweder von einem vollständig besetzten Kationenteilgitter oder von einem vollständig besetzten Anionenteilgitter ausgehen. Im ersten Fall muß die Elementarzelle 12 Atome ($\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg}$) enthalten, im zweiten Fall 16 Atome ($\text{N} + \text{O}$). Je nachdem müssen dann im jeweils anderen Teilgitter Leerstellen eingebaut oder Zwischengitterplätze besetzt werden. In die Tabellen 13 und 14 sind nur diejenigen Formeln aufgenommen worden, bei denen keine Zwischengitterplätze beansprucht werden, sondern Leerstellen enthalten sind.

Eine einfache Betrachtung gestattet es, zwischen stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Verbindungen zu unterscheiden. Liegt eine stöchiometrische Verbindung vor, müssen die drei folgenden Beziehungen streng erfüllt sein

$$\text{a) } f(z_{\text{N}} + z_{\text{O}} + z_{\text{[A]}}) = 8.0$$

$$\text{b) } f(z_{\text{Al}} + 2z_{\text{Mg}} + 4z_{\text{[M]}}) = f(z_{\text{O}} + 3z_{\text{[A]}})$$

$$\text{c) } f(z_{\text{Si}} + z_{\text{Al}} + z_{\text{Mg}} + z_{\text{[M]}}) = 6.0$$

Gleichung a) und c) ergeben sich aus der Zahl der möglichen Gitterplätze im Siliciumnitrid, in a) werden Lücken im Anionenteilgitter, in c) Leerstellen im Kationenteilgitter berücksichtigt. Gleichung b) enthält die Elektroneutralitätsbedingung. Abweichungen von der Gültigkeit dieser Beziehungen können als Maß für die Nichtstöchiometrie gelten. Treten Leerstellen in einem der Teilgitter auf, kann aufgrund der Beziehung

$$\frac{z_{\text{Si}} + z_{\text{Al}} + z_{\text{Mg}}}{z_{\text{N}} + z_{\text{O}}} \approx \frac{3}{4}$$

festgestellt werden, in welchem der Teilgitter dies der Fall ist; ist der Quotient größer 0.75, ist das Anionenteilgitter unvollständig, ist der Bruch kleiner 0.75, ist das Kationenteilgitter unvollständig. Die Zahl der Leerstellen läßt sich dann ermitteln, wenn der stöchiometrische Faktor f gefunden ist, mit dem die Atomzahlen multipliziert werden müssen, damit man zur Strukturformel der jeweiligen Phase gelangt.

Zwischen dem Einbau von Leerstellen und der Inanspruchnahme von Zwischengitterplätzen kann man häufig mithilfe genauer Dichtemessungen unterscheiden. Beim Einbau von Leerstellen wird die experimentelle Dichte kleiner als die für das ideale Gitter berechnete Dichte, bei Inanspruchnahme von Zwischengitterplätzen größer. In der Tabelle (15) sind für die Präparate, deren Gitterkonstanten genau bestimmt werden konnten, berechnete Dichten zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen den Dichten der beiden möglichen Grenzformeln betragen maximal 5 %. Sie sollten daher experimentell gut unterscheidbar sein. Man muß aber berücksichtigen, daß von den Präparaten nur sehr geringe Mengen in äußerst feinteiliger Form anfielen. Von den möglichen Einwaagen her waren pyknometrische Messungen daher mit Fehlern von ± 5 % behaftet. Bei Versuchen nach der Schwebemethode konnten in den verwachsenen Aggregaten letzte Gasspuren nur schwierig entfernt werden. Selbst bei den in späteren Abschnitten beschriebenen Einkristallen lieferte die experimentelle Dichtebestimmung immer etwas zu niedrige Werte. Dies würde für den Einbau von Leerstellen sprechen, ist aber kein sicherer Beweis.

Tabelle 15

Berechnete Dichten der phasenreinen α' -Sialone.
(Die Formeln a) berücksichtigen jeweils Leerstellen,
die Formeln unter b) besetzte Zwischengitterplätze)

Unter Vernachlässigung der Elektroneutralität berech-
nete Strukturformeln

Präparat I

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{8.04}\text{Al}_{3.36}\text{M}_{0.60}\text{N}_{10.80}\text{O}_{5.20}$	3.06
b) $\text{Si}_{8.46}\text{Al}_{3.54}\text{N}_{11.37}\text{O}_{5.47}$	3.22

Präparat II

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{8.24}\text{Al}_{3.28}\text{Mg}_{0.48}\text{N}_{13.14}\text{O}_{2.31}\text{A}_{0.55}$	3.06
b) $\text{Si}_{8.53}\text{Al}_{3.40}\text{Mg}_{0.50}\text{N}_{13.61}\text{O}_{2.39}$	3.17

Präparat III

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{10.91}\text{Al}_{0.44}\text{Mg}_{0.28}\text{M}_{0.37}\text{N}_{13.90}\text{O}_{2.10}$	3.10
b) $\text{Si}_{11.26}\text{Al}_{0.45}\text{Mg}_{0.29}\text{N}_{14.34}\text{O}_{2.17}$	3.20

Unter Beachtung der Elektroneutralität berechnete
Strukturformeln

Präparat I

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{8.20}\text{Al}_{3.40}\text{M}_{0.40}\text{N}_{10.99}\text{O}_{5.01}$	3.09
b) $\text{Si}_{8.48}\text{Al}_{3.52}\text{N}_{11.37}\text{O}_{5.18}$	3.19

Präparat II

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{8.24}\text{Al}_{3.26}\text{Mg}_{0.50}\text{N}_{13.16}\text{O}_{2.16} \boxed{\text{A}}_{0.68}$	3.05
b) $\text{Si}_{8.61}\text{Al}_{3.40}\text{Mg}_{0.52}\text{N}_{13.74}\text{O}_{2.26}$	3.18

Präparat III

Strukturformel	$d_{\text{ber}} (\text{g/cm}^3)$
a) $\text{Si}_{11.00}\text{Al}_{0.44}\text{Mg}_{0.28} \boxed{\text{M}}_{0.28}\text{N}_{13.94}\text{O}_{2.06}$	3.11
b) $\text{Si}_{11.26}\text{Al}_{0.45}\text{Mg}_{0.29}\text{N}_{14.27}\text{O}_{2.11}$	3.19

Das Siliciumnitridgitter hat einen relativ hohen kovalenten Bindungsanteil. Man kann daher das Auftreten von Leerstellen bzw. den Einbau von Zwischengitteratomen aufgrund von Bindungsverhältnissen diskutieren. Im idealen Gitter sind alle Siliciumatome vierbindig und die Stickstoffatome dreibindig. Der Einbau von Lücken in eines der beiden Teilgitter muß die Zahl der nächsten Nachbarn im anderen Teilgitter erniedrigen. Eine solche Erniedrigung wäre beim Übergang von Stickstoff zu Sauerstoff naheliegend. Damit erscheint der Einbau von Kationenleerstellen plausibel.

Der Einbau von Leerstellen in das Anionenteilgitter bedeutet eine Erniedrigung der Koordinationszahl der Kationen oder eine stärkere Verzerrung des Gitters. Sie erscheint möglich, wenn gleichzeitig Ionen eingebaut werden, die eine schwächere kovalente Bindung ausbilden, also bei einem bedeutenderen Ersatz von Silicium oder Aluminium durch Magnesium. Aufgrund dieser Überlegung könnte man auch einen Zusammenhang zwischen Magnesiumgehalt und Anionenleerstellen vermuten. Experimentell ließ sich diese Frage allerdings nicht überprüfen, da zu wenige phasenreine α' -Sialone erhalten worden waren.

In vielen Fällen konnten die Gitterdimensionen von α' -Sialonen aber auch an Präparaten bestimmt werden, in denen Gemenge verschiedener Phasen vorlagen. Entsprechende Werte sind in der Tabelle (16) nach steigendem Elementarzellenvolumina geordnet. Eine Beziehung zur chemischen Zusammensetzung läßt sich nicht willkürfrei herstellen, weil Gemenge vorlagen. Bis auf 4 von den 12 Verbindungen wiesen die Präparate ein Verhältnis Silicium zu Fremdionen von 2.55 ± 0.35 auf.

Tabelle 16

Gitterdimensionen einiger α' -Sialone

Ausgangsgemisch Mol. Verhältnis Si/Al/MgO	Gitterdimensionen		
	a-Achse ($\text{\AA}$)	c-Achse ($\text{\AA}$)	$V_{\text{ez}} (\text{\AA}^3)$
30/15/55	7.777 ± 0.009	5.654 ± 0.006	296.1
60/35/5	7.784 ± 0.013	5.644 ± 0.009	296.2
100/. /. /. (+Mg)	7.785 ± 0.008	5.644 ± 0.006	296.2 ^{x)}
Mittelwert	7.793	5.669	296.1
40/45/15	7.790 ± 0.014	5.662 ± 0.010	297.6
100/. /. /. .	7.797 ± 0.025	5.660 ± 0.018	298.0
10/6.7/3.3	7.793 ± 0.016	5.669 ± 0.011	298.2
10/2.9/1.4	7.804 ± 0.012	5.665 ± 0.009	298.8
10/4.4/2.2	7.807 ± 0.011	5.670 ± 0.008	299.3 ^{x)}
50/45/5	7.802 ± 0.013	5.683 ± 0.009	299.6
10/3.6/1.8	7.809 ± 0.014	5.679 ± 0.011	299.9 ^{x)}
40/45/15	7.801 ± 0.011	5.694 ± 0.008	300.1

x) Werte phasenreiner Verbindungen

Die Elementarzellenvolumina weichen nur um 0.67 % vom Mittelwert ab, die Werte der a-Achsen nur um 0.21 %, die der c-Achsen nur um 0.44 %.

Es wäre naheliegend, die Abweichungen auf reines α -Siliciumnitrid zu beziehen. Hier stößt man aber auf die Schwierigkeit, zu definieren, was reines α -Siliciumnitrid ist. In der Literatur werden für diese Phase Werte für die a-Achse zwischen 7.753 (84) und 7.818 (37), für die c-Achse zwischen 5.618 und 5.591 Å angegeben. Diese Proben sind aber nicht durch unabhängige Silicium- und Stickstoffbestimmungen charakterisiert. Die Gitterkonstanten der eigenen Präparate fallen in den Bereich der Literaturwerte. Berücksichtigt man, daß aus Korund als Gefäßmaterial sowohl Aluminium wie auch Sauerstoff in die Präparate aufgenommen werden können, besteht die Möglichkeit, daß es sich bei den reinen α -Siliciumnitridpräparaten um α -Sialone handelt.

Offensichtlich bilden die α '-Sialone ein nichtstöchiometrisches α -Siliciumnitrid-System, in das Leerstellen eingebaut und in dem Siliciumatome durch Aluminium bzw. Magnesium und Stickstoffatome durch Sauerstoff substituiert sein können. Ein großer Homogenitätsbereich scheint nicht zu existieren.

β -Siliciumnitrid und β '-Sialone

β '-Sialone wurden aus allen Ausgangsgemischen erhalten. Zum großen Teil entstanden sie neben anderen Phasen, zum Teil konnten aber auch mehrere β '-Sialonphasen nebeneinander erhalten werden. Der erste Fall trat bei der Nitrifizierung oxidhaltiger Ausgangsgemische, der zweite Fall bei der Reaktion von Silicium-Aluminium-Gemischen ein. Einphasige β '-Sialonpräparate entstanden sehr selten. Aus den Analysendaten errechnete Formeln dieser Verbindungen sind in Tabelle (17) zusammengestellt. Den unter a) aufgeführten Formeln wurde als Sauerstoffgehalt der sich aus der Differenz auf 100 % ergebende Wert zugrundegelegt, die unter b) aufgeführten Strukturformeln sind unter der Annahme berechnet worden, daß die Elektroneutralität erhalten bleibt. Als Kriterium für die Genauigkeit der Analysen sind für den letzten Fall die Abweichungen von 100 % angegeben.

Tabelle 17

Aus Analysendaten errechnete Strukturformeln phasenreiner β' -Sialonpräparate.

Ausgangsgemisch (Mol. Verhältnis) Si/Al/MgO/SiO ₂	Reaktionsprodukt Strukturformel	
1/0.26/. /. /. /. .	a) Si _{4.61} Al _{1.22} $\boxed{M}$ _{0.17} N _{6.14} O _{1.86} b) Si _{4.63} Al _{1.23} $\boxed{M}$ _{0.14} N _{6.16} O _{1.84}	0.1 %
1/0.27/. /. /. /. .	a) Si _{4.70} Al _{1.27} $\boxed{M}$ _{0.03} N _{6.23} O _{1.77} b) Si _{4.62} Al _{1.23} $\boxed{M}$ _{0.13} N _{6.12} O _{1.88}	1.1 %
1/2.67/. /. /. /. .	a) Si _{3.11} Al _{2.51} $\boxed{M}$ _{0.38} N _{5.08} O _{2.92} b) Si _{3.25} Al _{2.56} $\boxed{M}$ _{0.19} N _{4.69} O _{3.31}	0.1 %
1/4.17/. /. /. /. .	a) Si _{2.46} Al _{3.54} N _{4.53} O _{3.30} $\boxed{A}$ _{0.17} b) Si _{2.47} Al _{3.53} N _{4.51} O _{3.45} $\boxed{A}$ _{0.04}	0.7 %
10/0.7/0.35/. /. .	a) Si _{5.16} Al _{0.55} $\boxed{M}$ _{0.29} N _{6.10} O _{1.90} b) Si _{5.11} Al _{0.55} $\boxed{M}$ _{0.34} N _{6.03} O _{1.97}	0.7 %
50/5/45	a) Si _{4.89} Al _{0.72} Mg _{0.14} $\boxed{M}$ _{0.25} N _{5.96} O _{2.04} b) Si _{4.88} Al _{0.72} Mg _{0.14} $\boxed{M}$ _{0.25} N _{5.96} O _{2.04}	0.2 %
10/1.7/0.85/. /. .	a) Si _{4.68} Al _{1.00} Mg _{0.14} $\boxed{M}$ _{0.18} N _{6.17} O _{1.83} b) Si _{4.73} Al _{1.01} Mg _{0.14} $\boxed{M}$ _{0.12} N _{6.24} O _{1.76}	0.5 %
10/2.9/1.45/. /. .	a) Si _{4.32} Al _{1.37} Mg _{0.20} $\boxed{M}$ _{0.11} N _{5.96} O _{2.04} b) Si _{4.37} Al _{1.38} Mg _{0.20} $\boxed{M}$ _{0.05} N _{6.03} O _{1.97}	0.8 %

20/65/15/./.	a) $\text{Si}_{2.75}\text{Al}_{0.99}\text{Mg}_{2.26}\text{N}_{4.43}\text{O}_{2.85} \boxed{\text{A}}_{0.72}$	
	b) $\text{Si}_{2.75}\text{Al}_{0.99}\text{Mg}_{2.27}\text{N}_{4.43}\text{O}_{2.59} \boxed{\text{A}}_{0.98}$	1.3 %
1/././././1	a) $\text{Si}_{5.22}\text{Al}_{0.27} \boxed{\text{M}}_{0.51}\text{N}_{5.68}\text{O}_{2.32}$	
	b) $\text{Si}_{5.21}\text{Al}_{0.27} \boxed{\text{M}}_{0.52}\text{N}_{5.64}\text{O}_{2.36}$	0.5 %

Die Formeln wurden mit den gleichen Annahmen errechnet, wie sie bei den α' -Sialonen im vorangegangenen Abschnitt dargelegt worden waren. Hierzu gehört auch die Annahme, daß alle Elemente nur in ihren stabilsten Oxidationsstufen auftreten.

Die unterschiedlichen Berechnungsweisen führen nur bei der Zahl der Leerstellen und der Sauerstoffatome zu größeren Abweichungen, wie von vornherein zu erwarten war. Diese fielen aber nicht derart groß aus, daß die Diskussion für die beiden Berechnungsarten getrennt geführt werden muß; vielmehr können die Werte als Grenzwerte aufgefaßt werden. Bis auf eine Verbindung addierten sich die Gewichtsprozente auf Werte, die weniger als 1 % von 100 % abwichen. Mit Ausnahme zweier Verbindungen traten nur unbesetzte Kationenplätze auf. Ihr Gehalt liegt zwischen 0.5 und 8.5 % der möglichen Kationenplätze. Ein Zusammenhang zwischen der Zahl dieser Lücken und dem Sauerstoffgehalt konnte nicht gefunden werden. Nur die aus Magnesiumoxidhaltigen Ausgangsgemischen hergestellten β' -Sialone zeigten eine annähernd lineare Beziehung zwischen Siliciumgehalt und Kationenleerstellenkonzentration (Abb.9).

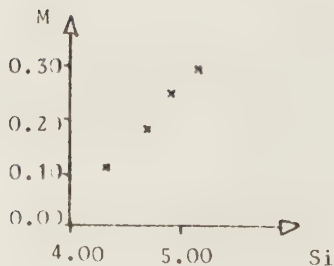


Abb.9
Zusammenhang zwischen Siliciumgehalt und Kationenleerstellen in β' -Sialonpräparaten, die aus Magnesiumoxidhaltigen Ausgangsgemischen hergestellt worden waren.

Diese Beziehung läßt sich anschaulich erweitern, wenn man die Zahl der Leerstellen gegen die Zahl der Ladungen aufträgt, die die Aluminium- und Magnesium-Atome aufweisen (Abb. 10). Je höher dieser Wert ist, desto kleiner wird die Zahl der Leerstellen. Dies erscheint chemisch sinnvoll, weil mit jedem Aluminium- und Magnesium-Ion ein Defizit in den positiven Ladungen verursacht wird. Ein zusätzlicher Einbau von Leerstellen müsste in Nachbarschaft derartiger mit einem positiven Ladungsdefizit versehener Plätze erfolgen, also "Clustering" von positiven Ladungsdefiziten ergeben. Zwei Präparate fallen jeweils aus diesem einfachen Zusammenhang heraus. Diese Ausreisser sollte man aber nicht zu hart bewerten, da das Auswahlkriterium "phasenreine β' -Sialone" nur kristalline Phasen erfaßt, nicht aber amorphe oder glasige Oberflächenüberzüge.

Bei zwei der zehn phasenreinen Präparate muß man entweder den Einbau von Kationen auf Zwischengitterplätzen annehmen (0.03 und 0.85 bzw. 0.13 und 0.59 der 6 möglichen Plätze) oder Leerstellen im Anionenteilgitter (0.04 und 0.98 bzw. 0.17 und 0.72 pro 8 mögliche Plätze). In der Tabelle sind die Formeln mit Leerstellen im Anionenteilgitter aufgeführt. Mit dieser Angabe ist keine Aussage über die Richtigkeit der einen oder der anderen Schreibweise beabsichtigt.

Die Gitterkonstanten der phasenreinen β' -Sialone sind in Tabelle (18) zusammengestellt.

Abbildung 10

Abhängigkeit der Zahl der Kationenleerstellen von der Zahl der Ladungen der Fremdatome bei β' -Sialonen

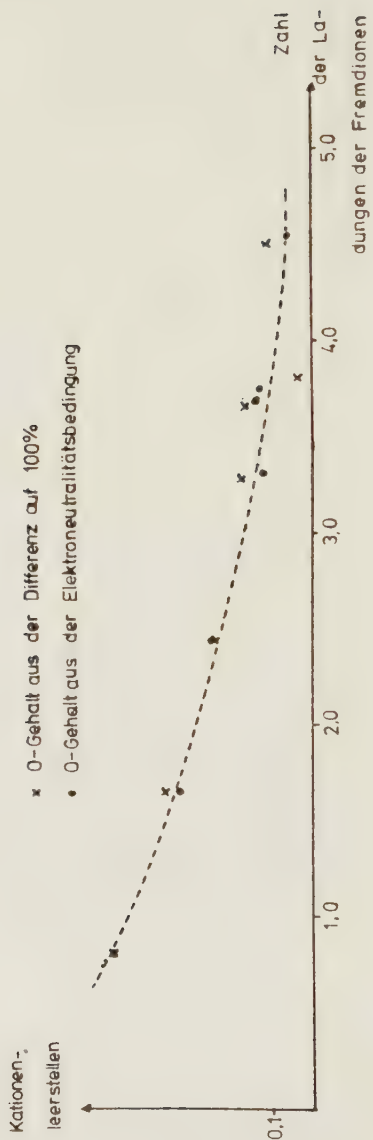


Tabelle 18

Gitterdimensionen phasenreiner 3'-Sialone

Verbindung (Strukturformal a))	Gitterdimensionen		
	a-Achse (Å)	c-Achse (Å)	V_{ez} (Å ³)
Si ₄ .89 ^{Al} O ₇₂ Mg ₀ .14 $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.25 ^N 5.96 ^O 2.04	7.622±0.012	2.916±0.005	146.7
Si ₂ .75 ^{Al} O ₉₉ Mg ₂ .26 ^N 4.43 ^O 2.85 $\begin{bmatrix} \text{A} \end{bmatrix}$ 0.72	7.619±0.008	2.918±0.003	146.7
Si ₄ .68 ^{Al} 1.00 ^{Mg} O ₁₄ $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.18 ^N 6.17 ^O 1.83	7.638±0.008	2.934±0.003	148.3
Si ₅ .16 ^{Al} O ₅₅ $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.29 ^N 6.10 ^O 1.90	7.638±0.007	2.930±0.003	148.0
Si ₅ .22 ^{Al} O ₂₇ $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.51 ^N 5.68 ^O 2.32	7.645±0.004	2.937±0.002	148.7
Si ₄ .61 ^{Al} 1.22 $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.17 ^N 6.14 ^O 1.86	7.649±0.007	2.939±0.003	148.9
Si ₄ .32 ^{Al} 1.37 ^{Mg} O ₂₀ $\begin{bmatrix} \text{A} \end{bmatrix}$ 0.11 ^N 5.96 ^O 2.04	7.652±0.009	2.945±0.004	149.3
Si ₄ .70 ^{Al} 1.27 $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.03 ^N 6.23 ^O 1.77	7.663±0.007	2.943±0.003	149.7
Si ₃ .20 ^{Al} 2.58 $\begin{bmatrix} \text{M} \end{bmatrix}$ 0.22 ^N 4.74 ^O 3.26	7.685±0.008	2.946±0.003	150.7
Si ₂ .47 ^{Al} 3.53 ^N 4.52 ^O 3.31 $\begin{bmatrix} \text{A} \end{bmatrix}$ 0.17	7.688±0.006	2.982±0.002	152.7
Mittelwerte	7.638	2.931	148.0
Si ₃ ^N (36)	7.608±0.001	2.9107±0.0005	145.9

Die Elementarzellenvolumina derjenigen Präparate, die dem in der Abb. 10 gezeigten Zusammenhang zwischen Leerstellenkonzentration und positiver Defektladung auf besetzten Gitterplätzen folgen, schwankten nur um $\pm 0.9 \%$ um den Mittelwert von $148 \text{ \AA}^3$. Für die Proben, die diesem Zusammenhang nicht folgen, ist die Schwankung wesentlich größer: Sie beträgt $\pm 2 \%$.

Für eine ausführlichere Diskussion erscheint es wieder sinnvoll, auch die Gitterkonstanten der nicht phasenrein angefallenen β' -Sialone anzuführen, soweit sich diese willkürfrei ermitteln ließen (Tab. 19). Man kann nämlich davon ausgehen, daß die β' -Sialone aus Phasengemengen eher an die Grenzzusammensetzung dieser nichtstöchiometrischen Reihe kommen. Tatsächlich findet man unter diesen Präparaten stärkere Abweichungen vor allem zu größeren Elementarzellenvolumina hin.

Tabelle 19

Gitterdimensionen von β' -Sialonen mehrphasiger Präparate

Ausgangsgemisch (Mol. Verhältnis Si/Al/MgO)	Reaktionsprodukt			identi- fizierte Phasen
	a-Achse ($\text{\AA}$)	c-Achse ($\text{\AA}$)	$V_{ez}(\text{\AA}^3)$	
1.00/0.49	7.631 $\pm$ 0.004	2.928 $\pm$ 0.001	147.7	β'
1.00/0.67	7.652 $\pm$ 0.006	2.935 $\pm$ 0.002	148.8	β'
1.00/0.67	7.663 $\pm$ 0.012	2.946 $\pm$ 0.004	149.8	β'
1.00/1.33	7.674 $\pm$ 0.009	2.947 $\pm$ 0.004	150.3	β'
1.00/0.63	7.671 $\pm$ 0.008	2.974 $\pm$ 0.003	151.6	β'
1.00/1.56	7.683 $\pm$ 0.006	2.985 $\pm$ 0.002	152.6	β'
1.00/1.04	7.707 $\pm$ 0.006	2.991 $\pm$ 0.002	153.9	β'
1.00/2.44	7.709 $\pm$ 0.004	2.993 $\pm$ 0.002	154.0	β'
1.00/2.44	7.728 $\pm$ 0.009	3.000 $\pm$ 0.004	155.2	β'
1.00/1.56	7.683 $\pm$ 0.014	2.954 $\pm$ 0.005	151.0	$\beta, x)$
	7.695 $\pm$ 0.009	2.998 $\pm$ 0.003	153.7	
15/20/65	7.623 $\pm$ 0.007	2.917 $\pm$ 0.003	146.8	β', c
55/40/5	7.624 $\pm$ 0.010	2.919 $\pm$ 0.004	146.9	β', e
5/60/35	7.633 $\pm$ 0.016	2.924 $\pm$ 0.006	147.5	β', α', e
55/30/15	7.631 $\pm$ 0.005	2.928 $\pm$ 0.002	147.7	α', β'
45/50/5	7.633 $\pm$ 0.008	2.927 $\pm$ 0.003	147.7	α', β'
10/40/50	7.629 $\pm$ 0.013	2.935 $\pm$ 0.005	148.0	α', β'
10/2.86/1.43	7.642 $\pm$ 0.009	2.936 $\pm$ 0.003	148.5	α', β'
5/50/45	7.660 $\pm$ 0.021	2.930 $\pm$ 0.008	148.9	α', β'
10/5.44/2.72	7.656 $\pm$ 0.008	2.941 $\pm$ 0.003	149.3	α', β'
15/40/45	7.664 $\pm$ 0.026	2.948 $\pm$ 0.010	150.0	α', β'
5/25/70	7.675 $\pm$ 0.021	2.960 $\pm$ 0.008	151.0	α', β'
25/20/55	7.675 $\pm$ 0.011	2.961 $\pm$ 0.004	151.1	β', c
15/40/45	7.683 $\pm$ 0.017	2.958 $\pm$ 0.007	151.1	α', β'
20/20/60	7.673 $\pm$ 0.008	2.968 $\pm$ 0.003	151.3	β', c
10/10/5	7.677 $\pm$ 0.009	2.971 $\pm$ 0.004	151.6	β', c
65/25/10	7.685 $\pm$ 0.009	2.986 $\pm$ 0.004	152.7	β', c
15/20/65	7.699 $\pm$ 0.006	2.984 $\pm$ 0.002	153.2	β', c
10/15.6/7.8	7.706 $\pm$ 0.006	2.992 $\pm$ 0.002	153.9	β', c
Mittelwert	7.676	2.959	150.9	

Auffallend ist, daß in vielen Präparaten alle Interferenzen als Doppellinien mit zum Teil stark unterschiedlichen Intensitäten auftraten. Die Intensitätsunterschiede waren zum Teil so groß, daß nur eine der Serien für die Bestimmung der Gitterkonstanten herangezogen werden konnte. Man könnte vermuten, daß die Aufspaltung mit Texturercheinungen in den Pulverpräparaten zusammenhängt; dann sollten aber bestimmte Interferenzfolgen stärker von der Aufspaltung betroffen sein als andere. Dies war in einigen Fällen eindeutig der Fall, bei diesen Präparaten waren die $hk0$ -Interferenzen nicht aufgespalten. Es ist jedoch auch möglich, daß die β' -Sialone keine homogene nichtstöchiometrische Reihe bilden, sodaß sich die Gitterkonstanten nichtkontinuierlich ändern. Dies wäre vor allem dann zu erwarten, wenn die Fehler im Kristallbau nicht statistisch verteilt sind, sondern sich in einer Art Überstruktur anordnen. In einem solchen Fall könnten z.B. auch die $hk0$ -Interferenzen einfach, die Interferenzen mit einem l -Index $\neq 0$ aufgespalten sein.

Gegen Textureffekte spricht der Teilchenhabitus. Die Präparate waren im allgemeinen sehr feinteilig. Wie Elektronenmikroskopaufnahmen zeigten, waren die außerordentlich kleinen Primärkristalle (kleiner $5 \times 10^4 \text{ \AA}$) zu mehr oder weniger isometrischen Sekundäraggregaten verwachsen (Abb. 11a) und b)). Eine Ordnung solcher Sekundäraggregate, die aus statistischen Haufwerken bestehen, zu ausgeprägten Texturpräparaten ist außerordentlich unwahrscheinlich. Daher liegt die Annahme einer diskontinuierlichen, nichtstöchiometrischen Mischkristallreihe nahe. Alle Ergebnisse in der Tabelle (19) wurden mit dieser Annahme gedeutet.

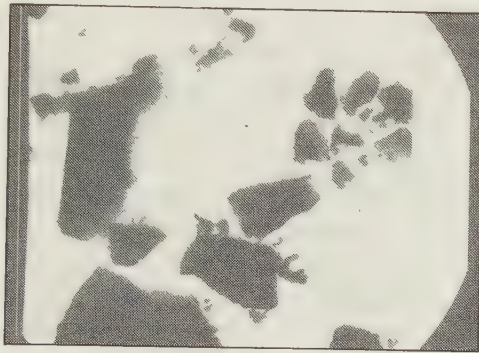
Für die Richtigkeit dieser Deutung spricht auch, daß es in einem Fall gelang, aus den beiden Interferenzfolgen gesonderte Gitterkonstanten zu berechnen. Die Aufspaltung der Interferenzen war bei gleichen hk -Werten umso stärker, je größer die l -Werte waren. Bei Texturpräparaten wäre dies nicht zu erwarten gewesen.

Abbildung 11

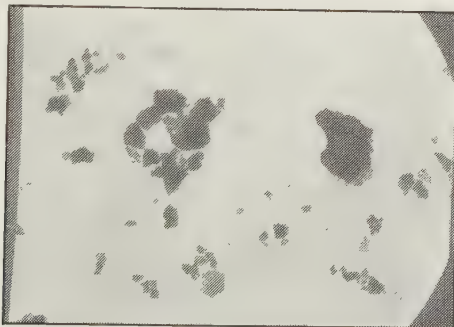
Elektronenmikroskopaufnahmen von β' -Sialongemischen,
die aus Silicium-Aluminiumgemischen durch Nitridierung
hergestellt waren.

(5000-fache Vergrößerung)

a) $1.00/0.26 = \text{Si/Al}$



b) $\text{Si/Al} = 1.00/4.17$



1 cm = 20.000 μ

Gemische von α' - und β' -Sialonen

Wie bereits erwähnt wurde, entstanden bei der Nitridierung von Si-Al-Gemischen nur β' -Sialone, häufig Gemenge von β' -Sialonen mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten. Bei der Nitridierung oxidhaltiger Gemische wurden dagegen Gemenge von α' - und β' -Sialonen gebildet.

Das Entstehen von α' -Sialonen neben β' -Sialonen kann man zum Ausgangspunkt von Spekulationen über Reaktionsmechanismen machen. In die Überlegungen zum Ablauf der Reaktion müssen aber auch alle anderen auftretenden Phasen mit einbezogen werden. Deshalb wird auf diesen Punkt erst in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

Neben dem oxidhaltigen bzw. oxidfreien Ausgangsmaterial besitzen Reaktionstemperatur und N_2 -Partialdruck einen großen Einfluß auf die Bildung von α' - bzw. β' -Sialonen. α' -Sialone entstanden bevorzugt bei tieferen Temperaturen und niedrigem N_2 -Partialdruck; zur Bildung von β' -Sialonen war dagegen ein hoher N_2 -Partialdruck verbunden mit hoher Temperatur nötig. Abgesehen von Oxidzusätzen spielten Einzelheiten bei der Zusammensetzung der Ausgangsgemische hierbei nur eine untergeordnete Rolle. Dies erklärt, warum bei sich gleichmäßig verändernder Zusammensetzung und konstantem N_2 -Partialdruck während der Nitridierung keine lineare Abhängigkeit des Verhältnisses von α' - zu β' -Sialon gefunden wurde.

Diese Aussage hängt natürlich weitgehend von der Genauigkeit der analytischen Bestimmung ab. Zur Abschätzung des Verhältnisses α' - zu β' -Sialon wurden die Intensitäten von Röntgeninterferenzen herangezogen. Um gute Durchschnittswerte zu erhalten, wurden Zählrohrpräparate verwendet.

Wie bei jeder quantitativen Röntgenanalyse eines Pulvergemisches sollten die zur Abschätzung verwendeten Interferenzen der beiden zu bestimmenden Phasen relativ nahe beieinander liegen. Ferner sollten sie sehr intensitätsstark sein, damit geringe Anteile der einen oder anderen Phase noch zu erkennen sind. Nach Möglichkeit sollten die Intensitäten nicht von Texturercheinungen und Extinktion betroffen sein, sie sollten daher bei nicht zu kleinen Winkeln θ liegen. Als hierfür geeignet erschienen die Interferenzen 210 und 102 der α' -Phasen und 210 und 101 der β' -Phasen. In der Tabelle (20) sind für α - und β -Siliciumnitrid die 2θ - Winkel dieser Interferenzen für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und die relativen Intensitäten - jeweils bezogen auf die stärkste Interferenz der Phase gleich 100 % - zusammengestellt.

Tabelle 20

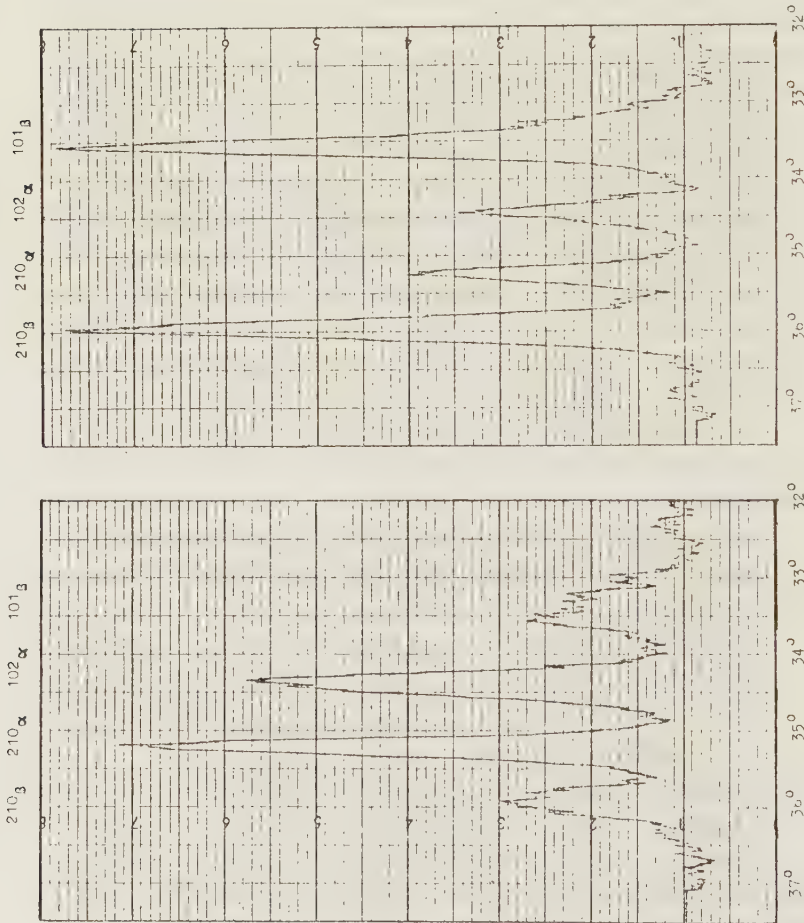
2θ - Winkel für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und relative Intensitäten der zur quantitativen Bestimmung verwendeten Reflexe (ASTM-Karten Nr. 9-259 und 9-250)

Reflex		2θ	I/I_1
a) α - Si_3N_4	210	35.35	100
	102	34.58	75
b) β - Si_3N_4	210	36.09	100
	101	33.74	100

In der Abbildung 12 sind charakteristische Zählrohrdiagramme einiger α' - β' -Sialongemenge in dem für die Analyse wichtigen Winkelausschnitt dargestellt. In der Abbildung 12 zeigt der Teil a) ein Gemenge mit einem größeren Überschuß der β' -Phase und einem sehr geringen Anteil der α' -Phase. Im Diagramm b) sind die Verhältnisse umgekehrt, während bei c) das Verhältnis der Intensitäten etwa gleich groß ist.

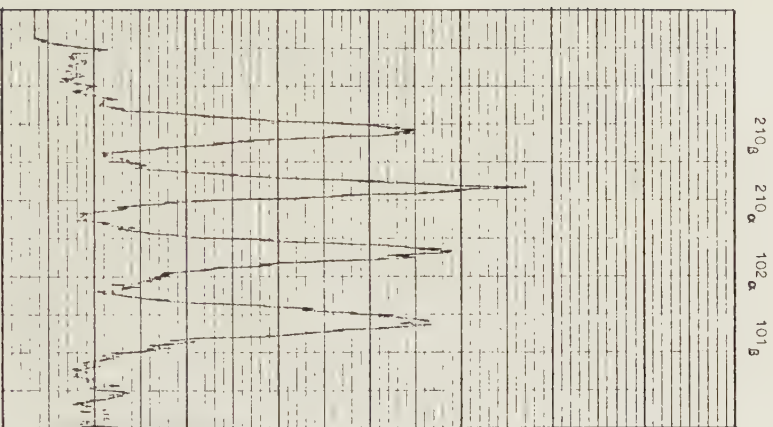
Abbildung 12 a - e

Charakteristische Zählrohrdiagramme einiger
 α' - β' -Sialongemenge

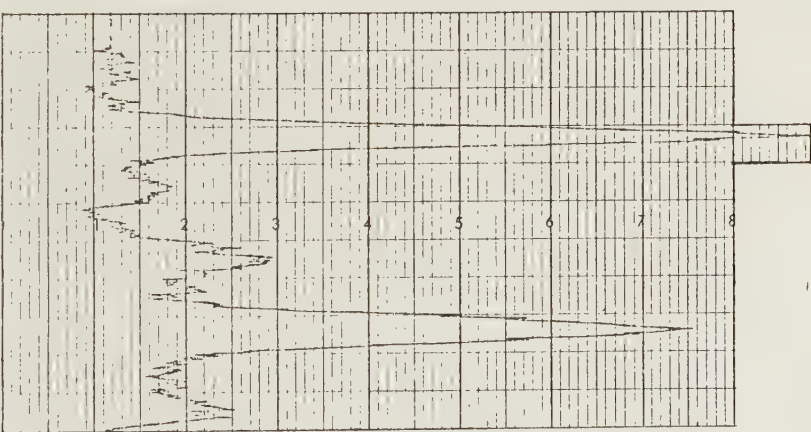


Ausgangsgemisch (molar)
 10.0 Si/0.7 Al/0.35 MgO

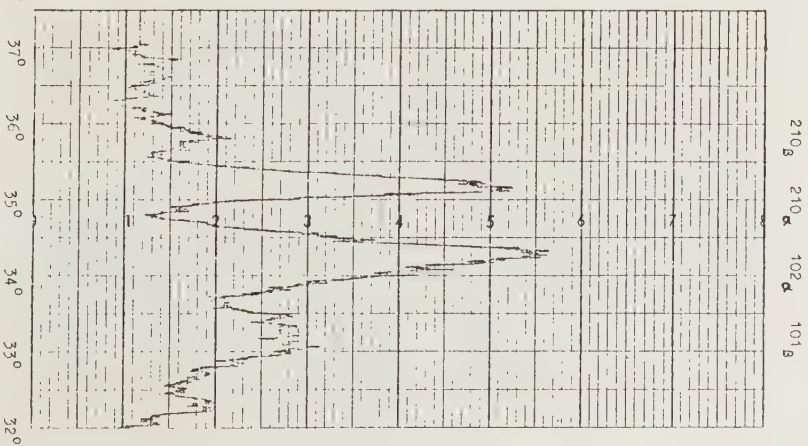
Ausgangsgemisch (molar)
 10.0 Si/1.7 Al/0.85 MgO



Ausgangsgemisch (molar)
(10.0 Si/2.9 Al/1.45 MgO)



Ausgangsgemisch (molar)
(10.0 Si/3.6 Al/1.8 MgO)



Ausgangsgemisch (molar)
(10.0 Si/4.4 Al/2.2 MgO)

In der Abbildung 12 d) weist das Röntgendiagramm wieder auf einen größeren Überschuß der β' -Phase hin, während das Diagramm e) auf einen größeren Überschuß der α' -Phase hinweist.

Durch Vergleich mit Eichgemengen könnte man die Röntgendiagramme zur quantitativen Phasenanalyse auswerten. Die erzielbare Genauigkeit ist jedoch nicht sehr groß, da vor allen bei der α' -Phase die Intensitätsverhältnisse nicht ideal reproduzierbar sind, bzw. von der Phasenzusammensetzung abhängen. Dies läßt sich aus der Abbildung 12 gut erkennen. In den Präparaten (a-c) ist der Reflex 210 der α' -Phase immer intensiver als die zugehörige Interferenz 102. Das Verhältnis ist unabhängig von den Absolutwerten annähernd konstant. Bei den präparaten d) und e) sind die beiden Intensitätsverhältnisse jedoch gerade umgekehrt. Hier ist die Interferenz 210 jeweils schwächer als 102.

Es erhebt sich die Frage, ob zumindest für die α -Phase neben der Bezeichnung "Sialon" (Si-Al-O-N) nicht auch der Begriff "Simagalon" (Si-Mg-Al-O-N) eingeführt werden sollte. Vom Intensitätsmuster her wären beide Bereiche gut zu unterscheiden.

Bei den verschiedenen Versuchsreihen wurden 40 Präparate erhalten, die aus einem Gemisch der beiden Phasen bestanden. Von diesen waren aufgrund der Intensitätsverhältnisse 210_{α} zu 102_{α} 18 dem Mg-armen Typ und 14 dem Mg-reichen Typ zuzuordnen. Bei 8 Proben waren die Intensitäten gleich stark. Aufgrund dieser Ergebnisse kann natürlich nicht entschieden werden, ob ein kontinuierlicher Übergang vorliegt oder ob eventuelle Gemenge beider Phasen auftreten.

Die quantitative Analyse ist in ihrer Genauigkeit durch die Zuverlässigkeit der Eichmenge eingeschränkt. Um von der Zusammensetzung her eindeutige Gemische zu erhalten, mussten grobkristalline Präparate eingesetzt werden.

Diese sind aber bei der Präparation sehr texturanfällig, im Gegensatz zu den feinteiligen Präparaten. Man läuft also entweder Gefahr, daß synthetische Gemenge mit phasenreinen grobkristallinen Komponenten in ihrer Intensität verfälscht sind oder daß die Konzentrationsangaben der Gemenge infolge undefinierter Gehalte an amorphen Beimengungen nicht stimmen.

Bei grobkristallinen Präparaten kann die Verfälschung durch Textureffekte ein derartiges Ausmaß erreichen, daß selbst halbquantitative Analysen sinnlos werden. In der Abbildung 13 ist hierfür ein typisches Beispiel dargestellt. Es handelt sich um ein phasenreines, grobkristallines Präparat, das nur unterschiedlich verdichtet und präpariert worden war.

Bei einer Standardisierung der Präparationsmethode und bei Verwendung feinkristalliner Präparate werden die Verhältnisse etwas günstiger. Wie die Eichreihe in Abbildung 14 zeigt, werden dann halbquantitative Analysen möglich. Alle diese Diagramme wurden mehrmals aufgenommen und erwiesen sich als genügend reproduzierbar. Die Analyse erscheint besonders günstig im Bereich hoher β' -Sialongehalte bis herab zu einem Mischungsverhältnis von α' - zu β' -Sialon von ca. 9:1.

In Abbildung 15 ist das Mischungsverhältnis der Phasengemenge gegen das Verhältnis

$$\frac{I_{210\alpha} + I_{102\alpha}}{I_{210\beta} + I_{210\alpha} + I_{102\alpha} + I_{101\beta}}$$

aufgetragen. Dieses Verhältnis wurde gewählt, um die Verfälschung der Werte durch Textureffekte gering zu halten. Es ergab sich ein einfacher Zusammenhang zwischen den beiden aufgetragenen Größen. Die Kurve verläuft nicht durch den Nullpunkt, was damit zusammenhängt, daß die verwendete α' -Phase noch mit geringen Beimengungen an β' -Phase verunreinigt war.

Abbildung 13

Zählrohrdiagramme eines Gemisches von 80 % grobkristallinem α '-Sialon und 20 % grobkristallinem β '-Sialon.
(Das gleiche Gemenge unterschiedlich präpariert und verdichtet)

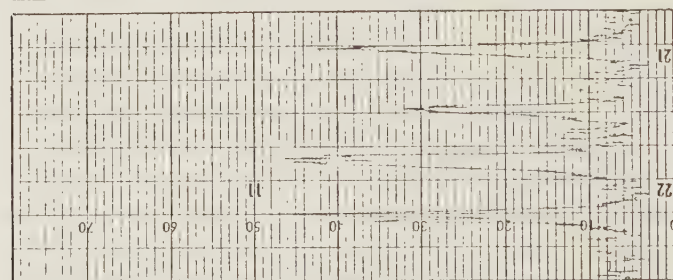
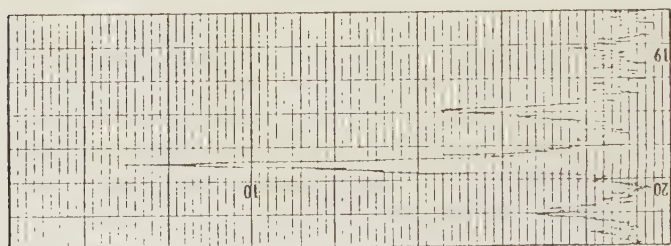
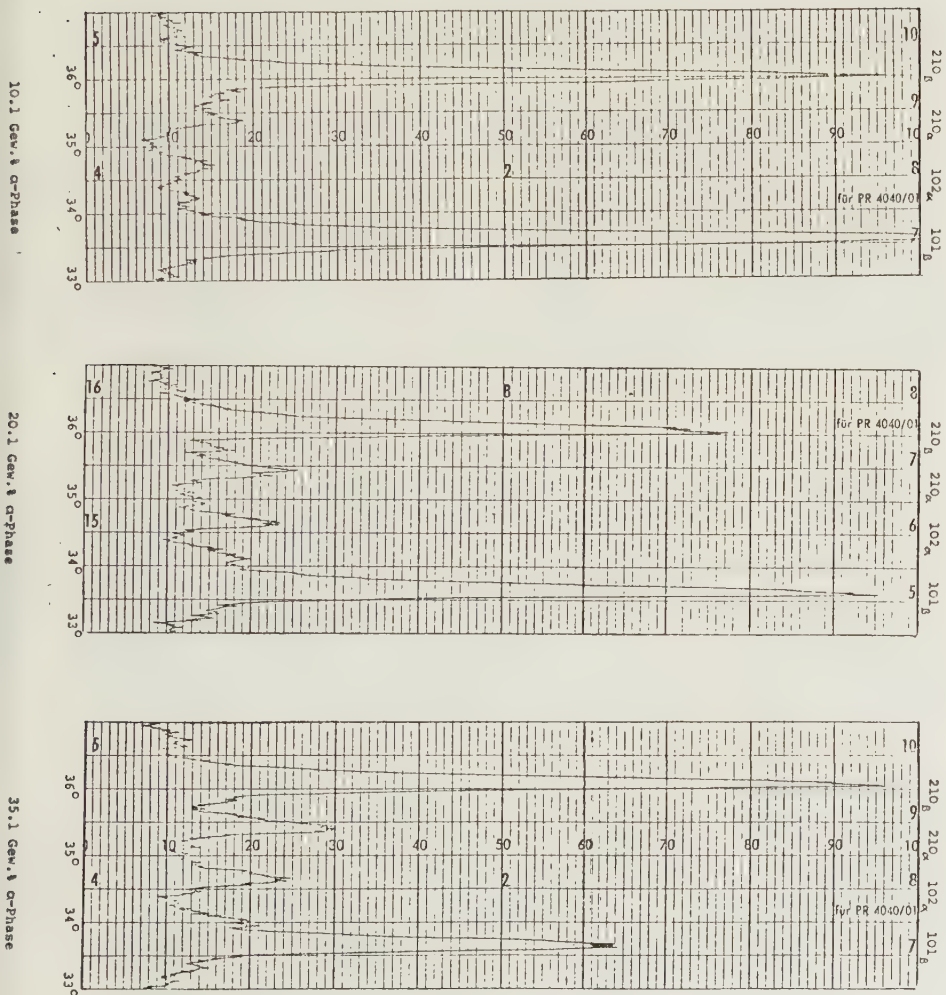
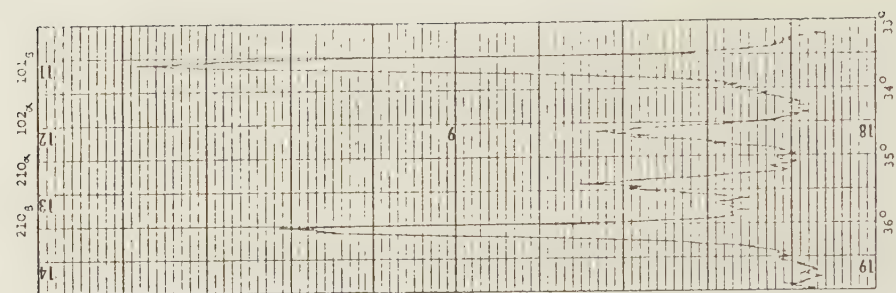


Abbildung 14

Eichreihe α' -Sialon zu β' -Sialon

(Die Substanzen sind in verschiedenen Gewichts-
verhältnissen eingewogen)

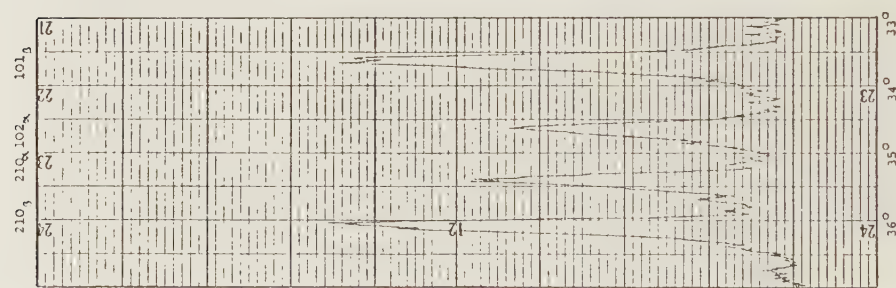




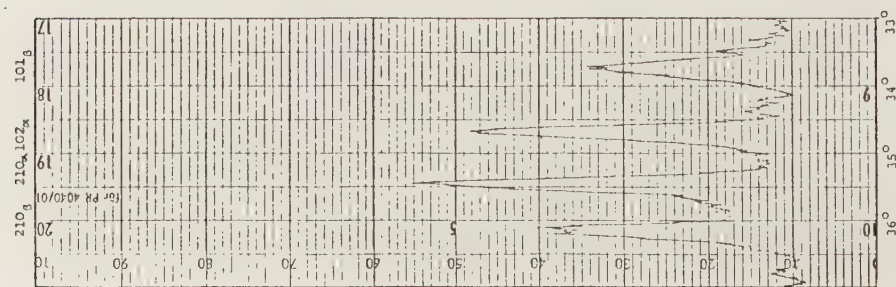
44.4 GeV. α -Phase
55.6 GeV. β -Phase



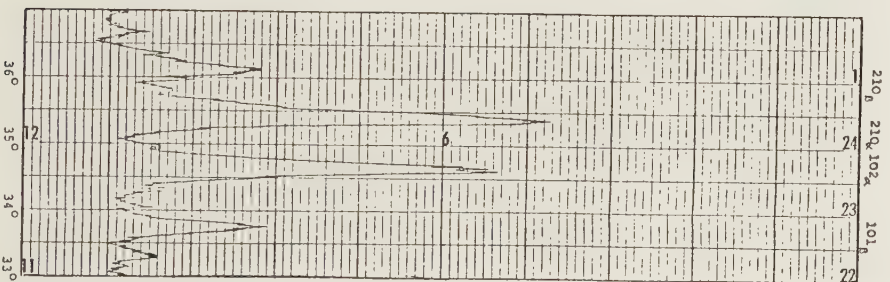
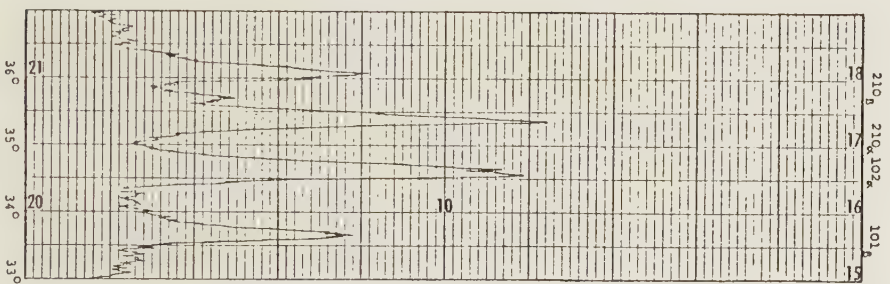
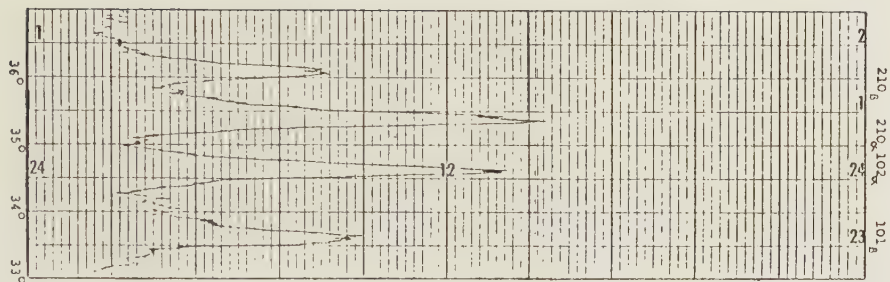
53.7 GeV. α -Phase
46.3 GeV. β -Phase



63.0 GeV. α -Phase
37.0 GeV. β -Phase



70.7 GeV. α -Phase
29.3 GeV. β -Phase



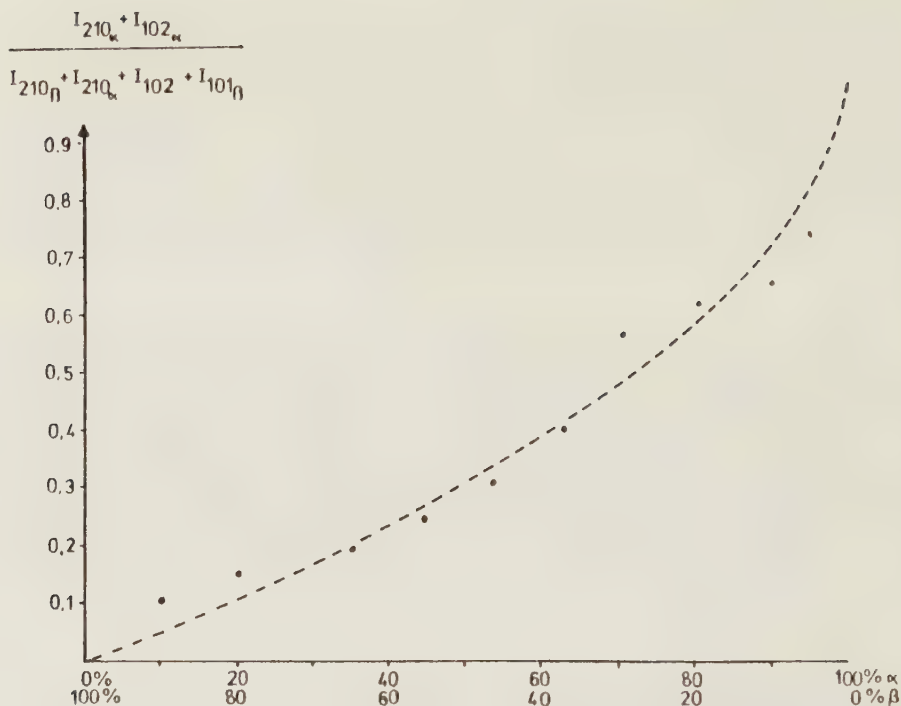


Abbildung 15

Eichkurve für mechanische Gemische von α' - und β' -Sialon

. Meßwerte der Eichreihe

Der beobachtete Kurvenverlauf tritt bei vielen binären Gemengen auf. Vor allem im mittleren Konzentrationsbereich tritt eine stärkere Abweichung vom linearen Verlauf auf. Dies ist verständlich, da die Summe der absoluten Werte der Strukturfaktoren über dem Konzentrationsbereich auch theoretisch nicht konstant bleibt. Man kann erwarten, daß sich die Gehalte im Bereich von 20 bis 80 % α' -Phase auf etwa 20 % der Einzelwerte genau abschätzen lassen.

Mithilfe dieser Eichreihe wurde versucht, eine Phasenanalyse der in Abbildung 16 aufgeführten Präparate durchzuführen.

In Tabelle 21 sind die Intensitätsverhältnisse dieser und der in Abbildung 12 dargestellten Präparate zusammengestellt. Aus diesen ergaben sich die ebenfalls in der Tabelle enthaltenen ungefähren Anteile der jeweiligen Phasen im Gemenge. Außerdem wurden die analytisch bestimmten Gehalten der einzelnen Ionen mit in die Tabelle aufgenommen, soweit von den Präparaten Analysen angefertigt worden waren.

Tabelle 21

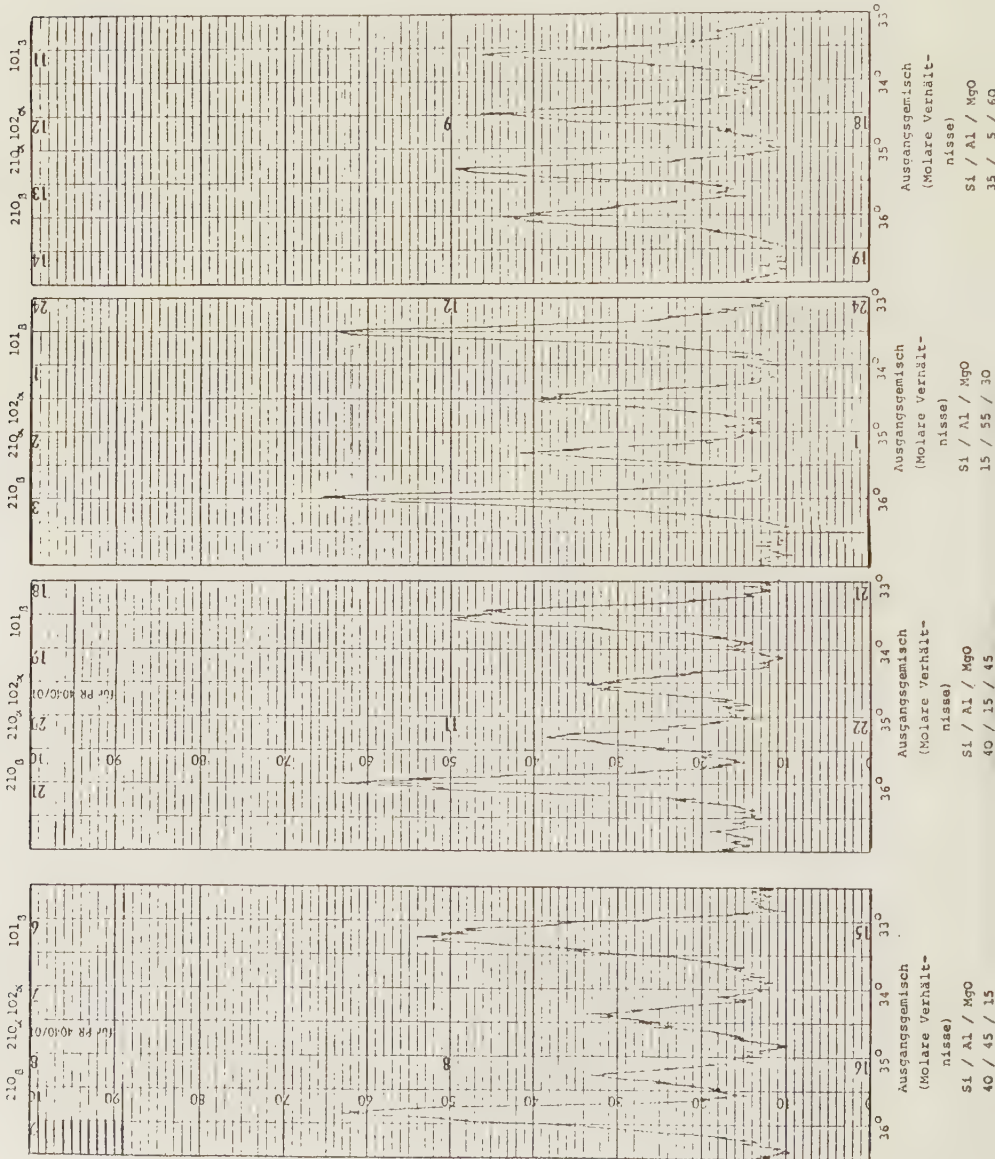
Intensitätsverhältnisse und sich daraus ergebende Phasenzusammensetzung der in Abb. 12 gezeigten Sialongemenge.

Ausgangs- menge Si/Al/MgO	Intensi- tätsver- hältnis x)	Zusammensetzung						
		Gewichts-% Phase		Atomprozent				
		α'	β'	Si	Al	Mg	N	O
40/15/45	0.340	55	45	32.6	5.3	3.3	35.7	23.1
40/45/15	0.278	46	54	30.1	10.1	1.2	36.6	22.0
35/5/60	0.497	73	27	30.1	13.1	-	42.0	14.8
15/55/30	0.353	57	43	30.9	6.2	4.5	35.3	22.0
10/0.7/0.35	0.236	41	59					
10/1.7/0.85	0.710	90	10					
10/2.9/1.45	0.497	75	25					
10/3.6/1.8	0.180	32	68					
10/4.4/2.2	0.730	91	9					

$$x) = \frac{I_{210\alpha} + I_{102\alpha}}{I_{210\alpha} + I_{102\alpha} + I_{210\beta} + I_{101\beta}}$$

Abbildung 16

Aus verschiedenen Ansätzen erhaltene Phasengemenge von α' - und β' -Sialonen



Soweit von diesen Präparaten Analysen angefertigt worden waren, zeigt der Vergleich dieser Werte mit der Phasenzusammensetzung, daß bei den untersuchten Präparaten ein hoher Gehalt an α -Phase mit einem hohen Gehalt an N einhergeht. Dieser Befund steht in direktem Widerspruch zu der in der Literatur vertretenen Auffassung, daß die β -Phase im allgemeinen reineres Nitrid ist und vor allem die α -Phase durch O verunreinigt ist.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Phasengemenge und Zusammensetzung des Ausgangsgemenges konnte nicht beobachtet werden. Da bei allen Versuchen die gleiche N_2 -Strömungsgeschwindigkeit vorgelegt worden war, bleibt als einziger Parameter, der sich im Verlauf der Versuchsreihe hatte ändern können, die Temperatur zurück. Für deren Einfluß auf die Zusammensetzung des Phasengemenges spricht auch, daß bei sehr hohen Temperaturen nur Präparate mit β' -Phasen entstanden.

Da für diese Versuchsreihe noch kein Tyristor zur Verfügung stand, sondern die Temperatur von Hand geregelt werden musste, ist die Angabe einer exakten Temperatur nicht möglich. Zudem ist zu bedenken, daß die Phasenverteilung auch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, da mit Sicherheit angenommen werden kann, daß sich einmal gebildete Phasen nicht weiter umsetzen. Letztendlich liegt eine Unsicherheit bei der Angabe der exakten Temperatur darin begründet, daß die Nitridbildung unter Wärmeabgabe verläuft. Die Wärmetönung dieser Reaktion, und ihr Einfluß auf die übrigen Reaktionen kann aber wegen der Trägheit der Thermoelemente nicht verfolgt werden.

Andere Phasen

Aus Si-armen Ausgangsgemischen wurden sowohl bei der Nitridierung von Si-Al-Gemischen wie auch aus Si-Al-MgO-Gemischen Verbindungen erhalten, deren Röntgendiagramme keine Ähnlichkeit mehr mit denen des α - oder β - Si_3N_4 aufwiesen. Die Analyse dieser Phasen ergab ein Verhältnis Kation zu Anion von 3.0 bis 3.5 zu 4.0. Daher sollten sie formal noch dem Si_3N_4 nahestehen. Die Si-Gehalte sind allerdings so niedrig, daß eine Verknüpfung mit dem Si_3N_4 nicht mehr sinnvoll erscheint. Die aus den Analysendaten abgeleiteten Strukturformeln sind in der Tabelle 22 zusammengestellt. Die Tabelle ist wieder unterteilt; im Teil a) sind die Formeln derart berechnet worden, daß der O-Gehalt sich aus der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % ergab. Im Teil b) wurde der O-Gehalt derart ermittelt, daß zunächst das Si dem N in Form von Si_3N_4 zugeteilt wurde. Der restliche N wurde dem Al als AlN zugewiesen. Der Sauerstoffgehalt ergab sich dann aus dem Rest des Al und des Mg, von denen angenommen wurde, daß sie als Oxide vorliegen. Als Kriterium für die Exaktheit der Analysen sind in der Tabelle die Abweichungen von 100 % angegeben.

Tabelle 22

Analysenergebnisse von Phasen, die aus Si-armen Ausgangsgemischen entstanden waren.

a) Strukturformeln, denen ein O-Gehalt zugrundegelegt ist, der sich aus der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % ergab.

Ausgangsgemisch (Si/Al/MgO)	Formel	M/X
10/85/5	$Al_{2.24}Si_{0.63}Mg_{0.13}N_{1.43}O_{2.57}$	3/4
5/80/15	$Al_{2.40}Si_{0.44}Mg_{0.19}N_{1.26}O_{2.74}$	3/4
5/70/25	$Al_{2.37}Si_{0.53}Mg_{0.34}N_{2.10}O_{1.90}$	11/16
5/90/5	$Al_{2.51}Si_{0.45}Mg_{0.19}N_{1.66}O_{2.34}$	7/9
10/26.7/13.35	$Al_{2.47}Si_{0.43}Mg_{0.33}N_{2.03}O_{1.97}$	7/9
10/60/30	$Al_{2.56}Si_{0.45}Mg_{0.31}N_{2.12}O_{1.88}$	5/6
10/67.0/./.	$Al_{3.03}Si_{0.46} --- N_{2.77}O_{1.24}$	7/8

b) Strukturformeln, bei denen sich der O-Gehalt aus den Nitrid-Oxidformeln ergab.

Ausgangsgemisch (Si/Al/MgO)	Strukturformel	Abw. v. 100 %	M/X
10/85/5	$Al_{2.22}Si_{0.62}Mg_{0.13}N_{1.41}O_{2.59}$	0.7	3/4
5/80/15	$Al_{2.37}Si_{0.44}Mg_{0.18}N_{1.24}O_{2.76}$	0.4	3/4
5/90/5	$Al_{2.49}Si_{0.45}Mg_{0.19}N_{1.65}O_{2.35}$	0.4	4/5
10/26.7/13.35	$Al_{2.47}Si_{0.49}Mg_{0.33}N_{2.03}O_{1.97}$	0.0	4/5
5/70/25	$Al_{2.43}Si_{0.54}Mg_{0.35}N_{2.16}O_{1.84}$	1.1	5/6
10/60/30	$Al_{2.57}Si_{0.45}Mg_{0.31}N_{2.14}O_{1.87}$	0.1	5/6
10/67.0/./.	$Al_{2.97}Si_{4.45} --- N_{2.72}O_{1.28}$	0.5	4/5

Da die O-Gehalte wieder nicht direkt bestimmt werden konnten, sondern nur aus der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % errechnet worden waren, wurden die Ergebnisse mit Nitrid-Oxid-Formeln überprüft. Die bis auf einen Fall relativ geringen Abweichungen von 100 % lassen die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß der O-Gehalt wirklich der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % entspricht. Auf Versuche, die O-Gehalte direkt mithilfe der ESCA-Spektroskopie zu bestimmen, wird im Zusammenhang mit der Analyse von Einkristallen in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

Das Verhältnis Kation zu Anion liegt zwischen $3/4$ und $5/6$. Auf Grund der Zusammensetzung kann man daher nicht entscheiden, ob hier nur eine Phase vorliegt. Für die Bildung einer einheitlichen Phase aus oxidhaltigen Ausgangsgemengen spricht in erster Linie, daß sich alle diese Präparate orthorhombisch mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina beschreiben lassen. Diese Phase muß dann allerdings eine große Variationsbreite in der stöchiometrischen Zusammensetzung besitzen. Die Gitterdimensionen in der orthorhombischen Aufstellung sind in der Tabelle 23 zusammengefaßt. Die Achsen weichen maximal um $\pm 0.227 \text{ \AA}$ vom Mittelwert ab. Diese Abweichungen sind um den Faktor 10 größer als die Standardabweichung in den ermittelten Gitterkonstanten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Präparate zum Teil nur wenige scharfe Interferenzen lieferten, die in einigen Fällen zudem noch verbreitert waren.

Tabelle 23

Gitterdimensionen phasenreiner Verbindungen bei orthorhombischer Indizierung

Ausgangsgemisch (Si/Al/MgO)	Gitterdimensionen			
	a-Achse ($\text{\AA}$)	b-Achse ($\text{\AA}$)	c-Achse ($\text{\AA}$)	V_{ez} ($\text{\AA}^3$)
10/85/5	5.279 $\pm$ 0.019	6.480 $\pm$ 0.023	4.917 $\pm$ 0.018	168.2
5/90/5	5.253 $\pm$ 0.018	6.488 $\pm$ 0.022	4.942 $\pm$ 0.017	168.4
5/80/15	5.308 $\pm$ 0.027	6.457 $\pm$ 0.033	4.998 $\pm$ 0.026	171.3
5/70/25	5.559 $\pm$ 0.029	6.667 $\pm$ 0.035	5.154 $\pm$ 0.027	190.8
10/60/30	5.265 $\pm$ 0.021	2 x 6.750 = 13.499 $\pm$ 0.053	5.004 $\pm$ 0.020	177.8 x2 355.6
10/26.7/13.35*	5.252 $\pm$ 0.025	2 x 6.910 = 13.820 $\pm$ 0.065	5.025 $\pm$ 0.024	182.4 x2 346.7
Mittelwert	5.406	6.684	5.036	182.0
10/67/-	14.182 $\pm$ 0.025	12.148 $\pm$ 0.022	9.170 $\pm$ 0.016	1579.8

Die aus Si-Al-Gemengen hergestellte Phase weist von den anderen in der Tabelle 23 aufgeführten Verbindungen derart abweichende Gitterkonstanten auf, daß sie eigens an einer späteren Stelle besprochen werden soll.

Das mit einem Stern gekennzeichnete Präparat in Tabelle 23 ließ sich wie einige andere im Gemenge mit anderen Verbindungen erhaltene Phasen auch hexagonal indizieren. Hierbei lieferten in einem Fall verschiedene Ausgangsgemenge ein identisches Röntgendiagramm. Die sich bei hexagonaler Indizierung ergebenden Gitterdimensionen dieser Präparate sind in Tabelle 24 a) zusammengestellt. Mit den gleichen Achsen ließen sich auch einige Präparate vollständig indizieren, bei denen aufgrund des Röntgendiagrammes angenommen werden konnte, daß sie aus einem Gemenge von α' -Sialon und einer unbekannten Phase bestanden. Die sich hier ergebenden Gitterkonstanten enthält Teil b) der Tabelle 24.

Tabelle 24

Gitterdimensionen einiger aus Si-armen Ausgangsgemischen hergestellter Sialone bei hexagonaler Indizierung

Ausgangsgemisch (Si/Al/MgO)	Gitterdimensionen		
	a-Achse ($\text{\AA}$)	c-Achse ($\text{\AA}$)	V_{ez} ($\text{\AA}^3$)
a) 10/26.7/13.35	16.053 $\pm$ 0.048	8.669 $\pm$ 0.026	1934.7
35/42/23			
10/15.6/7.8	16.125 $\pm$ 0.056	8.714 $\pm$ 0.030	1962.2
33/42/25	16.563 $\pm$ 0.073	8.811 $\pm$ 0.039	2093.3
b) 21/32/47	16.49 $\pm$ 0.10	8.802 $\pm$ 0.053	2072.8
34/7/59	16.553 $\pm$ 0.052	8.812 $\pm$ 0.028	2091.0

Aufgrund der Versuchsergebnisse konnte bei den unter b) aufgeführten Verbindungen nicht entschieden werden, ob die Verbindungen den Übergang zwischen α' -Sialon und einer Si-armen Phase darstellen, oder ob die Möglichkeit einer vollständigen Indizierung auf einem Zufall beruht. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann nur die Untersuchung von Einkristallen ermöglichen. Ebenso ist man auf Einkristalluntersuchungen angewiesen, wenn exakte Aussagen über die Si-arme Phase gemacht werden sollen, die durch Nitridierung von Al-reichen Si-Al-Ausgangsgemischen erhalten wird.

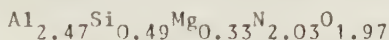
Auch bei den anderen Phasen können nur Vermutungen über die Reinheit und Struktur gemacht werden. In der Literatur wird eine Vielfalt von Verbindungen erwähnt, die als Stapelvarianten des AlN formuliert sind, Verbindungen mit sogenannten AlN-Polytypstrukturen. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß bei hexagonaler Indizierung die a-Achse eine der des AlN vergleichbare Länge aufweist, während die c-Achse stark vergrößert ist. In Tabelle 25 sind die Gitterkonstanten dieser Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 25

Tetraedrische AlN-Polytyp-Strukturen im System
Si-Al-O-N (46)

M/X	Typ	a-Achse (Å)	c-Achse (Å)
4/5	8H	2.998	23.02
5/6	15R	3.010	41.81
6/7	12H	3.029	32.91
7/8	21R	3.048	57.19
9/10	27R	3.059	71.98
9/10	2H	3.079	5.30
1/1	2H	3.114	4.986 (AlN)

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen zeigt keine Übereinstimmung. Die hexagonale Indizierung der Verbindung



ergab Gitterkonstanten, die deutlich von denen der 8H-AlN-Polytypverbindung verschieden waren. Aufgrund des Verhältnisses Kation zu Anion hätte man hier am ehesten eine Übereinstimmung erwarten können. Eine Indizierung mit den Werten der Polytypverbindung ergab kein vernünftiges Ergebnis.

In einer Oberstruktur des AlN kristallisiert das MgSiN_2 . Dieses ist isostrukturell zu BeSiN_2 (64), dessen Struktur seit 1967 bekannt ist. (63). In dieser Verbindung sind Be und Si derart verteilt, daß eine dem Chalkopyrit analoge Anordnung der Atome gebildet wird. Die Mg- und Si-Atome sind tetraedrisch von 4 N-Atomen, die N-Atome tetraedrisch von je 2 Be- und Si-Atomen umgeben. Leichte Abweichungen von den idealen Parametern des AlN bedingen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Parametern

$$\begin{aligned} a &= 4.977 \text{ Å} \\ b &= 5.747 \text{ Å} \\ c &= 4.674 \text{ Å} \end{aligned}$$

Im Vergleich zu den orthorhombisch indizierbaren Verbindungen ist die c-Achse des MgSiN_2 etwas, die anderen Achsen dagegen sind stark verkleinert. Obwohl die Folge der auftretenden hkl-Interferenzen der phasenreinen Verbindungen nur zum Teil von der des MgSiN_2 abweicht, ist die Zugehörigkeit zum MgSiN_2 -Typ problematisch. Die Berechnung der Strukturformeln in Anlehnung an diesen Typ kann wie bei den Sialonen nicht eindeutig erfolgen. Man kann entweder von vollständigen Kationen- oder von vollständigen Anionenteilgittern ausgehen. Aus den bereits früher erörterten Gründen würden Formeln mit Kationenleerstellen chemisch sinnvoller erscheinen als diejenigen mit Anionen auf Zwischengitterplätzen.

Die Ähnlichkeit der phasenreinen Verbindungen mit dem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ist ebenfalls nur gering. Die a-Achse in der gewählten Indizierung ist zwar maximal nur um $0.2 \text{ \AA}$ kürzer als die b-Achse des Siliciumoxynitrids und die c-Achse nur um maximal $0.3 \text{ \AA}$ länger als diejeniger des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Die Gitterkonstanten des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sind

$$a = 8.843 \text{ \AA}$$

$$b = 5.473 \text{ \AA}$$

$$c = 4.835 \text{ \AA}$$

Die dritten Achsen unterscheiden sich aber stark. Der Vergleich des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mit hexagonal indizierbaren Verbindungen erscheint günstiger. Macht man die a-Achse des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ zur c-Achse, dann ergibt sich durch eine Vergrößerung der b-Achse um den Faktor 3 und der c-Achse um den Faktor 2 eine annähernd hexagonale Aufstellung, wobei die Beziehung

$$3b_{\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}} = 2 \cdot c\sqrt{3}$$

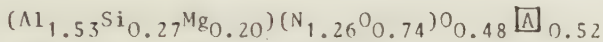
$$f = 0.98$$

$$\text{bei } \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$$

Mit $f = 1$ könnte auch die Elementarzelle des $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ exakt hexagonal indiziert werden.

Man könnte sich daher auch überlegen, die Analyseergebnisse der hexagonal indizierbaren Phasen auf eine $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Formel umzurechnen. Leider war nur ein einziges

Präparat für eine derartige Rechnung hinreichend phasenrein. Ihm käme die Strukturformel



zu. Für das Auftreten derartiger Phasen spricht das Auffinden von für $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ charakteristischen Interferenzen auf Röntgenaufnahmen mancher Phasengemenge. Eine Auswertung der Diagramme konnte aber nicht erfolgen, da zum Teil Reflexe verschiedener Phasen sich überlagerten, zum Teil manche Reflexe stark verbreitert waren.

In den sauerstoffreichen Präparaten mit hohem Mg- und Al-Gehalt ist die Annahme naheliegend, daß auch Spinelle auftreten. Tatsächlich lieferten mehrere Präparate Interferenzen, die kubisch indiziert werden konnten und deren Intensitätsabfolge einem Spinell MgAl_2O_4 entsprach (Tabelle 26). Die Gitterkonstanten waren allerdings von der des reinen MgAl_2O_4 verschieden, die Abweichungen liegen außerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

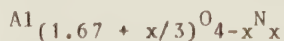
Tabelle 26

Gitterdimensionen kubisch indizierbarer Verbindungen

Ausgangsgemisch (Si/Al/MgO)	Gitterdimensionen	
	a-Achse ($\text{\AA}$)	v_{ez} ($\text{\AA}^3$)
70/20/10	8.055±0.004	522.6
62/25/13	8.093±0.003	530.1
MgAl_2O_4 (ASTM-Karte)	8.0831	528.1

Ob diese Abweichungen durch Einbau von Si oder durch teilweisen Ersatz von O durch N oder durch andere Defekte verursacht werden, muß offenbleiben. Da die Präparate nicht phasenrein waren, lassen die Analysen keine Aussagen zu. Es könnte sich um nichtstöchiometrische

Hochtemperaturphasen handeln, wie sie von Lejus (85) und Sarjeant, Roy (86) diskutiert werden. In diesem Zusammenhang muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß Al-Oxynitride der allgemeinen Formel



isostrukturell zu Spinell sind. Die in der Literatur für derartige Phasen sind allerdings erheblich kleiner als die der eigenen Ansätze. Sie schwanken zwischen 7.92 und 7.95 Å je nach Zusammensetzung (53).

Einkristalluntersuchungen

Wie die vorangegangenen Ausführungen zeigen, müssen viele Aussagen unsicher oder spekulativ bleiben, sofern sie nicht durch Einkristalluntersuchungen erhärtet werden. Daher wurde besonderer Wert darauf gelegt, möglichst grobkristalline Präparate zu erhalten, bei denen Untersuchungen an einzelnen ausgelesenen Kristallen durchgeführt werden konnten. Nur Einkristalluntersuchungen erlauben mit hinreichender Sicherheit Aussagen über die Reinheit der Phasen und über Nichtstöchiometrien.

Siliciumnitrid läßt sich nicht unzersetzt schmelzen. Auch durch Sintern kann kein vernünftiges Kristallwachstum erreicht werden, daher galt Siliciumnitrid lange Zeit als Beispiel für Verbindungen, von denen keine Einkristalle gezüchtet werden können. Viele seiner Eigenschaften sind deshalb an Pulverpräparaten untersucht worden, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit (18,19,87).

Auch die Kristallstrukturen sind zunächst anhand von Pulverpräparaten abgeleitet worden. Der Darstellung von Einkristallen kam daher besondere Bedeutung zu. Erst 1964 bzw. 1969 gelang es, an zufällig gefundenen Einkristallen die Strukturen der beiden Siliciumnitridmodifikationen nachzubestimmen. Die Qualität der verwendeten Einkristalle war aber derart schlecht, daß die Strukturuntersuchungen ungenau bleiben mussten. Analytische Untersuchungen dieser Kristalle unterblieben mangels ausreichender Substanzmengen. Erst während der Anfertigung dieser Doktorarbeit gelang es in Japan, α -Siliciumnitrideinkristalle zu synthetisieren. Einkristalle der β -Phase sind bisher noch nicht systematisch gezüchtet worden.

β -Siliciumnitrid

Die in der Literatur beschriebene Struktur des β -Siliciumnitrids ist aus Pulverdaten abgeleitet worden (23, 36). Hierfür konnten nur maximal 68 Reflexe vermessen werden (68). In einer Kurzmitteilung aus dem Jahre 1964 (92) wurde auch über eine Einkristalluntersuchung berichtet. Es stand eine Kristallfaser von nur 30 μ m Durchmesser zur Verfügung. Deshalb konnten nur hko-Reflexe vermessen werden. Eine analytische Charakterisierung wurde nicht vorgenommen. Diese fehlt auch für die Pulvergemenge, die zu Strukturuntersuchungen verwendet worden waren.

Im Laufe der eigenen Untersuchungen gelang es, Einkristalle der β -Phase in größeren Mengen reproduzierbar herzustellen.

Die Züchtung von Einkristallen der β -Phase und deren Wachstumsmechanismus

Versuchsdurchführung

Einkristalle von β -Siliciumnitrid entstanden, wenn Silicium sehr rasch unter strömendem Stickstoff auf 1350 bis 1450°C erhitzt wurde. In den Versuchen wurde wie folgt verfahren.

Ein Arbeitsrohr aus Korund, in dem sich in einem Tiegel aus Siliciumnitrid reines Silicium befand, wurde mit Stickstoff gespült und in möglichst kurzer Zeit auf 1350 bis 1450°C aufgeheizt.

Das Silicium wurde durch Pulverisieren eines zonengeschmolzenen Siliciumstabes in einem Borcarbidmörser erhalten. Die Aufheizzeit betrug in der Regel zwischen 10 und 20 Minuten und wurde mit einem Tyrotakten gesteuert. Nach ca. 2 bis 3 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen.

Das Reaktionsgemisch enthielt kugelförmige Kristalldrüsen (Abb.17), in deren Innerem neben den gewünschten Kristallen nicht abreagiertes Silicium vorlag. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch von konzentrierter Flußsäure und Salpetersäure behandelt. Meist zerfielen dabei die Aggregate und die Siliciumnitridkristalle blieben unverändert zurück. Vom nicht umgesetzten Silicium blieben oft nur winzige Kügelchen übrig.

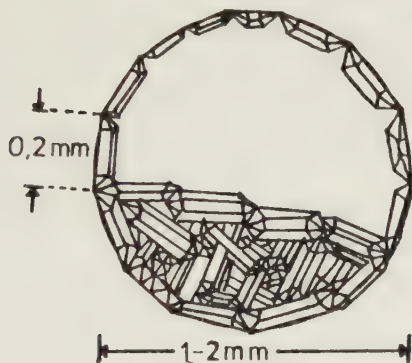


Abbildung 17

Kristalldrüsen von β -Siliciumnitrid (Skizze)

Die Kristalle waren als hexagonale Prismen mit Pyramidenendflächen gewachsen. Die c-Achsen lagen tangential zur Drusenoberfläche. Sie erreichten meist eine Länge von 0.3 bis 0.4 mm und waren maximal 0.1 bis 0.2 mm dick. Die Pyramidenendflächen waren aber nicht so regulär ausgebildet wie bei den Kristallen der α -Phase (vgl. S. 157), von denen sie sich rein äußerlich ansonsten kaum unterschieden.

Die Farbe der Kristalle reichte von farblos durchscheinend über gelbbraun bis zu dunkelgrün. Die grün gefärbten Kristalle entstanden vor allem, wenn Gemische von Silicium und Siliciumcarbid als Ausgangskomponenten eingesetzt worden waren.

In Tabelle (27) sind die Versuche aufgeführt, die zu β -Siliciumnitrideinkristallen führten.

Tabelle 27

Versuche zur Züchtung von β -Siliciumnitrideinkristallen

Ausgangsmaterial	gebildete Phase	Einkristalle
reines Silicium	β	ja
Silicium	β	ja
Silicium/Aluminium	β	ja
Silicium/Siliciumdioxid	β	ja
Silicium/Siliciumcarbid	β	ja
Silicium/Thoriumdioxid	β	ja
Silicium/Eisen(III)-Oxid	β	Prismen
	α	Nadeln
Silicium/Wolfram(VI)-Oxid	β	ja
Silicium/Lanthan(III)-Oxid	β	Nein
Silicium/Titandioxid	β	Nein
	TiN	Nein
Silicium/Chrom(III)-Oxid	β	Nein

Überlegungen zum Wachstumsmechanismus

Die Kugelgestalt der entstandenen Drusen weist darauf hin, daß geschmolzenes Silicium an der Reaktion beteiligt ist. Die Reaktionstemperatur, die regelmäßig zu β -Siliciumnitrideinkristallen führte, schließt den Schmelzpunkt des elementaren Siliciums mit $\pm 30^\circ\text{C}$ ein. Hierfür spricht auch die Größe der Drusen, die die Korngröße des eingesetzten Siliciums bei weitem überschritt.

Es ist anzunehmen, daß sich auf der Siliciumoberfläche zunächst eine Nitridschicht ausbildet. Diese erschwert die weitere Reaktion des Siliciums mit dem Stickstoff. Da die Kristallbildung aber relativ rasch erfolgt, kann die Siliciumnitrid-Deckschicht nicht dicht sein, sie muß Risse oder Poren enthalten. Mit dieser Annahme stimmt auch überein, daß man beim Reaktionssintern von Silicium zu Siliciumnitrid keine volumdichten Präparate erreicht. Die Poren oder Risse müssen so groß sein, daß das oxidierende Säuregemisch zum nicht umgesetzten Silicium im Druseninneren vordringen und dieses dort lösen kann, ohne daß man die Drusen vorher mechanisch zerstört.

Mit der Einschränkung, daß an der Einkristallbildung geschmolzenes Silicium beteiligt ist, kann man sich 2 Möglichkeiten für das Wachstum der β -Siliciumnitridkristalle vorstellen. Die Bildung von Siliciumnitrid aus Silicium und Stickstoff könnte an der Phasengrenze Silicium/Siliciumnitrid erfolgen (Abb. 18).

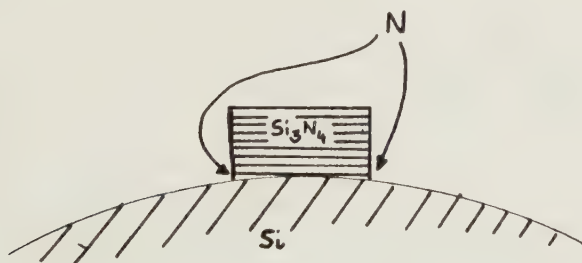


Abbildung 18

Wachstum von Siliciumnitrid durch Reaktion von Silicium und Stickstoff an der Phasengrenze Silicium/Siliciumnitrid.

In diesem Fall würde man erwarten, daß die Kristalle aus den Schmelzkügelchen herauswachsen; der Kern sollte aus kompaktem Silicium bestehen (Abb. 19).

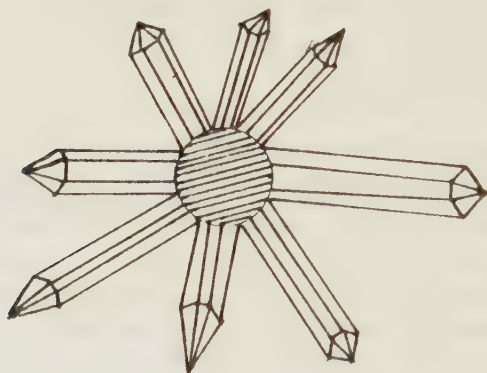


Abbildung 19

Kompaktes Silicium mit herausgewachsenen Siliciumnitridkristallen

Man könnte aber auch annehmen, daß geschmolzenes Silicium sehr gut auf dem Siliciumnitridkristallkeim spreitet (Abb. 20) und dort in einer nur wenige Atomlagen dicken Schicht mit Stickstoff reagiert. In diesem Fall sollten die Siliciumnitridkristalle ebenfalls aus den Kügelchen herauswachsen. Der Kern sollte hierbei aber porös bleiben.



Abbildung 20

Wachstum von β -Siliciumnitridkristallen durch Spreitung von Silicium auf Siliciumnitrid.

Für den Fall, daß die Spreitungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Nitridierungsgeschwindigkeit, muß der Kristall bevorzugt tangential zur Schmelzkugeloberfläche wachsen. Wäre die Spreitungsgeschwindigkeit größer als die Nitridierungsgeschwindigkeit, müssten die Kristalle gleichmäßig aus der Schmelze herauswachsen.

Die experimentellen Beobachtungen sprechen für die zweite Möglichkeit. Der Inhalt der Blasen muß aus einem porösen Haufwerk von Silicium bestehen, weil es sich sonst nur sehr viel langsamer oxidierend lösen ließe. Beim ersten Mechanismus würde man einen kompakten Kern erwarten. Die verhältnismäßig gleichmäßige tangentielle Orientierung der c-Achsen zur Drusenoberfläche spricht ebenfalls für den zweiten Mechanismus. Beim anderen würde man eher statistische Orientierung erwarten. Schließlich ist die große Wachstumsgeschwindigkeit ein weiterer Hinweis auf den zweiten Mechanismus. Bei ihm sind nur eine Spreitung auf der äußeren Oberfläche und die Grenzflächenreaktion des gespreiteten Siliciums mit dem gasförmigen Stickstoff notwendig. Beim ersten Mechanismus müsste dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit über eine Volumdiffusion wesentlich geringer sein.

Mit dem Mechanismus der Nitridierung von Silicium haben sich schon viele Arbeitsgruppen befaßt (89, 106 - 117). Von allen Autoren wird übereinstimmend angenommen, daß sich zunächst auf der Oberfläche der Siliciumkristalle eine Nitridschicht ausbildet. Dadurch wird für die Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusion von Silicium oder Stickstoff durch diese Schicht maßgebend. Für die Art des Stofftransportes werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert.

Atkinson und Mitarbeiter nahmen zunächst an (108), daß nach einer Art Anlaufreaktion Silicium durch die Nitridschicht nach außen und gleichzeitig Stickstoff in entgegengesetzter Richtung wandert. Dabei müsste der Siliciumtransport überwiegen, sodaß unter der Nitridschicht winzige Hohlräume entstehen, in denen das Nitrid wachsen kann, das sich aus dem Stickstoff bildet, der durch die Deckschicht wandert.

Ein Stofftransport durch eine zusammenhängende Nitridschicht erscheint aber aufgrund der kovalenten Silicium-Stickstoff-Bindungen als wenig wahrscheinlich. Deshalb änderten Atkinson und Mitarbeiter ihre Vorstellung in diesem Punkt ab (109).

Sie nahmen nunmehr an, daß die Bildung von Siliciumnitrid an bestimmten Punkten einsetzt. Diese sogenannten Nuclei verbreitern sich unabhängig voneinander. Dadurch entsteht eine von Kanälen und Spalten durchbrochene Nitridschicht auf der Oberfläche des Siliciums. Durch diese Lücken erfolgt der Transport von Stickstoff. Wenn die Nitridschicht zusammenwächst, kommt die Reaktion zum Stillstand.

Jennings und Richman (107) nahmen von vornherein an, daß bei der β -Siliciumnitridbildung nur Stickstoff transportiert wird. Die Diffusion soll nach der Anlaufreaktion im wesentlichen als Volumdiffusion erfolgen und zwar durch Kanäle, die innerhalb des β -Siliciumnitridgitters parallel zur c-Achse verlaufen. Da bei der Nitridbildung

eine Volumzunahme erfolgt, müssten sich auf diese Weise die Nitridkristalle in 001-Richtung ausbilden. Das Wachstum sollte jeweils an der Silicium/Siliciumnitridgrenzfläche erfolgen. Da die Reaktion unter Volumzunahme erfolgt, müsste nach diesem Mechanismus die Bildung der β -Phase im Kontakt mit geschmolzenem Silicium begünstigt sein. Nach Ansicht der Autoren können Verunreinigungen die Kanäle der β -Siliciumnitrid-Struktur verstopfen und die Bildung von weiterem Siliciumnitrid nach diesem Mechanismus hemmen. Besonders wirksam sollte hier Sauerstoff sein.

Gegen die innerkristallinen Diffusionskanäle spricht aber deren kleiner Querschnitt. Der Abstand zweier Stickstoffatome, die den Kanalquerschnitt diagonal festlegen, beträgt $6.4 \text{ \AA}$. Mit kovalenten Gitterradien von $1.71 \text{ \AA}$ für Nitridionen (105°) verbleibt ein lichter Querschnitt von $3.0 \text{ \AA}$. Dieser ist so gering, daß man auf diese Weise die große Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle nicht verstehen könnte.

Die eigenen Beobachtungen und ihre Deutung stimmen noch am ehesten mit den revidierten Vorstellungen von Atkinson und Mitarbeitern überein.

Analytische Bestimmungen

Trotz der Behandlung mit dem Säuregemisch waren die Präparate nicht völlig homogen. Sie enthielten noch Reste von nicht umgesetzten Silicium und Siliciumdioxid, das durch die Behandlung mit dem Säuregemisch gebildet worden war. Daher wurden unter der Lupe Kristalle für die naßchemische, ESCA-spektroskopische und röntgenographische Untersuchung ausgelesen. Die für analytische Untersuchungen bestimmten Kristalle wurden in einem Borcarbidmörser fein verrieben.

Die ESCA-Spektroskopie wurde dazu benutzt, qualitativ festzustellen, ob Aluminium und Sauerstoff enthalten sind. Die gefundenen Bindungsenergien für die 1s-Elektronen des Sauerstoffes und die 2p-Elektronen des Siliciums sind in der Tabelle 28 zusammengestellt.

Tabelle 28

Bindungsenergien für die 1s-Elektronen des Sauerstoffs und die 2p-Elektronen des Siliciums
(Anregungsstrahlung $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$: $E = 1486.6 \text{ eV}$)

Atomsorte	Elektronensorte	$E_{\text{Kin}} (\text{eV})$	$E_{\text{Bin}} (\text{eV})$	Intensität
Si	2p	1385,6	101,0	stark
O	1s	954,8	531,8	stark
O	1s	965,6	521,0	sehr schwach

Es ergab sich, daß die Kristalle kein nachweisbares Aluminium, dafür aber Sauerstoff in zweierlei chemischer Umgebung enthielten. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die eine Sauerstoffart an der äußeren Oberfläche, die andere im Kristallinneren gebunden ist. Es könnte sein, daß der oberflächlich gebundene Sauerstoff erst beim Zerreiben der Kristalle an der Luft an die 'broken' oder 'dangling bonds' der Bruchstellen aufgenommen wurde.

Im Gegensatz zur ESCA-Analyse ergab die naßchemische Analyse auch einen beachtlichen Aluminiumgehalt, der mit Sicherheit außerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegt. Die entsprechenden Analysenwerte sind in der Tabelle 29 zusammengestellt. Der Sauerstoffgehalt wurde einmal aus der Differenz der anderen Analysenwerte auf 100 % errechnet, das andere Mal ergaben sie sich aus der Elektroneutralitätsbedingung.

Tabelle 29

Werte der naßchemischen Analyse der β -Siliciumnitridkristalle

a) Sauerstoffgehalt aus der Differenz auf 100 %

b) Sauerstoffgehalt aus der Elektroneutralität

1) Analysenwerte in %

	a)	b)
Si	57.8	57.8
N	37.1	37.1
O	3.3	3.9
Al	1.8	1.8

2) Analysenwerte in %

(Al_2O_3 als Oberflächenhaut subtrahiert)

	a)	b)
Si	59.8	59.5
N	38.4	38.2
O	1.8	2.3

Summenformeln

(Auf die Elementarzelle von β -Siliciumnitrid umgerechnet):

Leerstellen im Kationenteilgitter	Sauerstoff auf Zwischen- gitterplätzen
1a) $\text{Si}_{5.23}\text{Al}_{0.20} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{M} \end{smallmatrix} 0.57\text{N}_{7.41}\text{O}_{0.59}$	$\text{Si}_{5.78}\text{Al}_{0.22}\text{N}_{8.19}\text{O}_{0.65}$
1b) $\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.19} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{M} \end{smallmatrix} 0.11\text{N}_{7.34}\text{O}_{0.66}$	$\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19}\text{N}_{7.48}\text{O}_{0.67}$
2a) $\text{Si}_{5.92} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{M} \end{smallmatrix} 0.08\text{N}_{7.68}\text{O}_{0.32}$	$\text{Si}_{6.00}\text{N}_{7.72}\text{O}_{0.32}$
2b) $\text{Si}_{5.90} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{M} \end{smallmatrix} 0.10\text{N}_{7.60}\text{O}_{0.40}$	$\text{Si}_{6.00}\text{N}_{7.73}\text{O}_{0.41}$

Die Dichte der zu röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Kristalle wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Es ergaben sich

$$d_{\text{exp}} = 3.13 \text{ g/cm}^3$$

Die Diskrepanz der Werte der naßchemischen und der ESCA-spektroskopischen Analyse kann zwei Ursachen haben. Zum einen könnten die Kristalle inhomogen sein. Während bei der ESCA-Spektroskopie jeweils nur ein Kriställchen untersucht wird, wurde bei der naßchemischen Analyse über die Zusammensetzung einiger 100 Kriställchen gemittelt. Ein anderer Grund für die differierenden Ergebnisse könnte gewesen sein, daß ein Teil der Kristalle von einer Oberflächenhaut von Aluminiumoxid (=aus dem Korundrohr-) überzogen war. In der zweiten Spalte der Tabelle 29 sind daher die Analysenwerte mit der Annahme einer Aluminiumoxid-Oberflächenhaut umgerechnet.

Unabhängig hiervon enthielten die Kristalle neben Siliciumnitrid immer Siliciumdioxid. Hierin stimmten beide Analysenmethoden überein. Deshalb kann nicht mit hinreichender Sicherheit entschieden werden, ob Siliciumnitrid eine reine Nitridphase darstellt oder ob es als Oxynitrid angesprochen werden muß.

Verfeinerung der Kristallstruktur des β -Siliciumnitrids mithilfe eines Einkristalls

Anhand von Drehkristallaufnahmen wurden die Gitterkonstanten der aus verschiedenen Ansätzen stammenden Kristalle miteinander verglichen. Es konnten keine Abweichungen festgestellt werden.

Zur Strukturuntersuchung wurde ein ca. 0,2 mm langer und etwa 0,1 mm starker Kristall mit gut ausgebildeten Flächen derart auf ein Markröhrchen aufgeklebt, daß seine c-Achse mit der Längsrichtung des Markröhrchens übereinstimmte. Die c-Achse stand somit senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl. Nach einer genauen röntgenographischen Justierung mittels Schwenkaufnahmen wurden Drehkristall- und Weißbergtaufnahmen angefertigt. Mit diesen wurden die Achsen in etwa bestimmt.

Da auch auf den Aufnahmen höherer Schichtlinien 6-zählige Achsen auftraten, wurde eine hexagonale Symmetrie angenommen.

Systematische Auslöschungen ergaben sich nur auf den Ebenen $h0l$ und $0kl$, die an einer Precessionkammer aufgenommen worden waren.

$$0001 : 1 = 2n$$

Mit dieser Auslöschungsregel sind die Raumgruppen $P6_3$, $P6_3/m$ und $P6_3/22$ vereinbar. Da die Struktur bisher in der Raumgruppe $P6_3/m$ beschrieben wurde, wurde diese auch den eigenen Berechnungen zugrundegelegt. Zur Kontrolle wurde aber auch eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3$ gerechnet. Diese lieferte aber einen schlechteren Richtigkeitsquotienten.

Die zur Strukturverfeinerung benötigten Daten wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer erhalten. Die zuvor aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen abgeschätzten Gitterkonstanten wurden durch Mittelung über 12 mittelstarke Reflexe verfeinert:

$$a = b = 7.616 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 2.916 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

Mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurden 870 Reflexe mit einem internen R-Wert von 2.75 % vermessen. Von diesen waren 521 symmetrieunabhängig. Aufgrund des Verhältnisses Untergrund zu Peakhöhe wurden 61 Reflexe unterdrückt. Da der Absorptionskoeffizient mit

$$\mu = 12.40 \text{ cm}^{-1}$$

sehr klein und der Kristall nur schwach anisometrisch war, wurde auf die Berechnung einer Absorptionskorrektur verzichtet. Die Intensitäten wurden nach der 5-Punkt-Methode bestimmt.

Mit den in der Literatur angegebenen Atomparametern wurde bei 'Least squares'-Berechnungen ein Richtigkeitsquotient von etwa 25 % erreicht. Nach weiteren

Verfeinerungen der Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Richtigkeitsquotienten nach dem letzten Verfeinerungszyklus waren:

$$R = R_w = 4.64 \%$$

$$R_G = R_M = 4.73 \%$$

Im Vergleich dazu $R = 2.1 \%$ bei 61 Reflexen (23)

$R = 10.9 \%$ nur hk0-Reflexe (92)

Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 30, die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

Tabelle 30

Lageparameter der Atome im β -Siliciumnitrid

Atom	Position	x/a	y/b	z/c
Si	6(h)	0.2315(1)	0.8257(1)	0.25
N(1)	6(h)	0.3301(2)	0.2997(2)	0.25
N(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25

Tabelle 31

Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome des β -Siliciumnitrids

Atom	Position	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Si	6(h)	0.0038(2)	0.0035(2)	0.0053(2)	0.0020(1)
N(1)	6(h)	0.0055(4)	0.0061(4)	0.0051(4)	0.0039(4)
N(2)	2(c)	0.0041(4)	0.0041(4)	0.0075(4)	0.0021(2)

Da sich keine Atomsorte auf der allgemeinen Lage befindet, sind U_{13} und U_{23} beide Null.

Berechnungen in der Raumgruppe $P6_3$ ergaben um durchschnittlich 2 % schlechtere Richtigkeitsquotienten. Deshalb kann angenommen werden, daß die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe richtig beschrieben wird.

Da die Analysen einen geringen Gehalt an Aluminium und Sauerstoff ergeben hatten, wurde in einem weiteren Verfeinerungszyklus den Strukturberechnungen eine den Analysen entsprechende Zusammensetzung zugrunde gelegt. Hierbei stieg jedoch der Richtigkeitsquotient auf über 5 %, weshalb die Vermutung naheliegt, daß das in den Analysen bestimmte Aluminiumoxid und Siliciumdioxid den Kristallen als Oberflächenhaut behafteten und nicht in das Gitter mit eingebaut worden waren.

In der Tabelle 32 sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Literaturwerten für β -Siliciumnitrid verglichen.

Tabelle 32

Vergleich der Lageparameter der Atome des β -Siliciumnitrids mit denen vorangegangener Untersuchungen

	x/a	y/b	z/c
Si in 6(h):			
Diese Arbeit	0.7685(1)	0.1743(1)	0.75
36 ^x	0.769	0.172	0.75
23 ^x	0.7694(3)	0.1733(3)	0.75
92 ^x	0.766	0.174	0.75
N(1) in 6(h):			
Diese Arbeit	0.0304(2)	0.3301(2)	0.75
36 ^x	0.033	0.333	0.75
23 ^x	0.0314(7)	0.3323(8)	0.75
92 ^x	0.025	0.321	0.75

N(2) in 2(c):			
Diese Arbeit	0.6667	0.3333	0.75
36 ^x	0.6667	0.3333	0.75
23 ^x	0.6667	0.3333	0.75
92 ^x	0.6667	0.3333	0.75

^xZum besseren Vergleich sind die Parameter folgendermaßen umgestellt:

x der Strukturbeschreibung wird y in der Tabelle
y der Strukturbeschreibung wird x in der Tabelle
z der Strukturbeschreibung wird $z + 1/2$ in der
Tabelle (d.h. z wird $\bar{z}$)

Beim Vergleich der Literaturwerte fällt zunächst auf, daß die Parameter grob unterschiedlich sind. Dementsprechend hat die Rechnung mit den Literaturparametern nur Richtigkeitsquotienten von über 20 % ergeben. Die Diskrepanz hängt mit der Aufstellung des Kristalls und der Nullpunktswahl zusammen. In der Struktur bilden die Silicium-Stickstoff-Verbindungen Schrauben in Richtung der c-Achse. Bei der eigenen Aufstellung läuft die Schraube in +z-Richtung (gegen den Uhrzeigersinn). Die in der Literatur gewählten Aufstellungen geben entsprechende Schrauben im Uhrzeigersinn. Die beiden Aufstellungen gehen daher ineinander über, wenn man die x- und y-Parameter vertauscht und zu den z-Parametern der Aufstellungen in der Literatur $+1/2$ addiert.

Auf diese Problematik muß im Zusammenhang mit dem α -Siliciumnitrid noch einmal genauer eingegangen werden, da dort der Zusammenhang zu falschen Schlüssen führen kann.

Abgesehen von den speziellen Parametern liegen die Abweichungen etwas außerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Das Strukturmodell selbst wird von den Abweichungen nicht betroffen.

Strukturbeschreibung

β -Siliciumnitrid ist homöotyp mit Phenakit Be_2SiO_4 (H13-Typ). Die Raumgruppe des Phenakits ist wie bei einer Reihe anderer Verbindungen der allgemeinen Formel A_2BX_4 trigonal: $R\bar{3} - C_{3i}^2$ (93-95). Da bei Siliciumnitrid die Atomsorten A und B identisch sind, verkleinert sich das Elementarzellenvolumen auf $1/3$ der Phenakitzelle (Abb. 21). Zugleich erhöht sich die Symmetrie: Siliciumnitrid kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m - C_{6h}^2$. Das Strukturprinzip ist aber das gleiche.

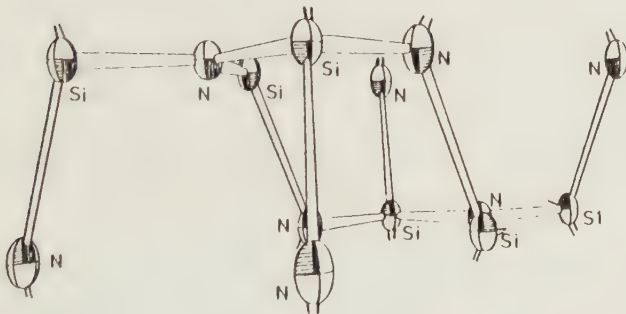


Abbildung 21

Elementarzelle des β -Siliciumnitrids

Im Kristallgitter liegen SiN_4 -Tetraeder vor, die über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Jedes Siliciumatom hat also 4 Stickstoffnachbarn, jedes Stickstoffatom hat 3 Siliciumnachbarn. Man sollte erwarten, daß der dreibindige Stickstoff zusammen mit dem freien Elektronenpaar als sp^3 -hybridisiert betrachtet werden kann, sodaß die NSi_3 -Gruppen stumpfe Pyramiden darstellen sollten.

Überraschenderweise sind diese NSi_3 -Gruppen planar gebaut. Alle Stickstoffatome sind in dieser Hinsicht als gleichwertig anzusehen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu früheren Literaturarbeiten, in denen neben planar koordinierten Stickstoffatomen auch stumpf pyramidale angenommen wurden (119). Hinsichtlich der Winkel Si-N-Si sind aber auch in der vorliegenden Strukturbestimmung noch zwei Stickstoffarten zu unterscheiden.

Abbildung 22 zeigt die trigonal planare Umgebung der Stickstoffatome auf der sechszähligen Punktlage.



Abbildung 22

Umgebung der Stickstoffatome auf der sechszähligen Lage (6h) (Summe der Winkel ist $359,8^\circ$)

Auch die Koordinationspolyeder um die Siliciumatome sind nicht so regulär gebaut, wie bisher angenommen worden war. Die Bindungswinkel um die Zentralatome weichen bis zu 4° vom Tetraederwinkel von $109,4^\circ$ ab.

Abbildung 23 gibt dies wieder.

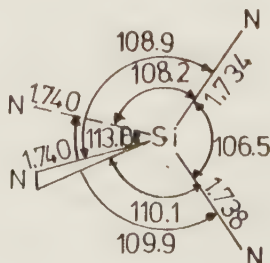


Abbildung 23

Tetraedrische Umgebung der Siliciumatome auf der sechszähligen Lage (6h)

Die völlig ebene Koordination der Stickstoffatome führt dazu, daß Gruppen von drei Tetraedern mit ihren Schwerpunkten in einer Ebene senkrecht oder parallel zur c-Achse liegen. Ein Ausschnitt dieser Koordination ist in Abbildung 24 dargestellt. Eine zur c-Achse senkrechte und eine zu ihr parallele Baugruppe ist durch Schraffur hervorgehoben.

Die Verknüpfung dieser Baugruppen führt zu einem dreidimensionalen Verband mit offenen Kanälen, die in Richtung der c-Achse verlaufen. Die Kanäle werden jeweils von sechs Silicium-Stickstoff-Tetraedern gebildet. Die Kanalwand kann man sich daher aus Silicium-Stickstoffschrauben aufgebaut denken, die nach sechs Silicium- und sechs Stickstoff-Atomen eine Windung vollenden. Jeder dieser sechseckigen Kanäle hat Silicium- und Stickstoff-Atome gemeinsam mit sechs engeren Kanälen, die aus jeweils vier Silicium-Stickstoff-Tetraedern gebildet werden. Eine perspektivische Darstellung dieses Systems wird in Abbildung 25 gezeigt. Im Zentrum des Bildes liegt ein 6-Tetraeder-Kanal, der von sechs 4-Tetraeder-Kanälen umgeben ist.

Die größeren Kanäle spielen eine Rolle bei der Diskussion des Kristallwachstums. Der Schwerpunktsabstand gegenüberliegender Silicium-Atome senkrecht zur Längsachse der Kanäle beträgt $5.37 \text{ \AA}$, der entsprechende Stickstoff-Stickstoff-Abstand $4.81 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man die van der Waals-Radien von Stickstoff bzw. Silicium mit 0.74 bzw. $1.5 \text{ \AA}$, so kommt man zu lichten Kanalweiten von 3.89 bzw. $1.81 \text{ \AA}$. Der rechnerisch ermittelte Kanalquerschnitt wird entscheidend beeinflusst durch den Platzbedarf der Stickstoff-Atome, je nachdem ob man N^{3-} oder N-kovalent einsetzt. Es wird interessant sein, experimentelle Daten dafür an dem Einkristallmaterial über Sorptionsmessungen abzuleiten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten derartige Untersuchungen aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

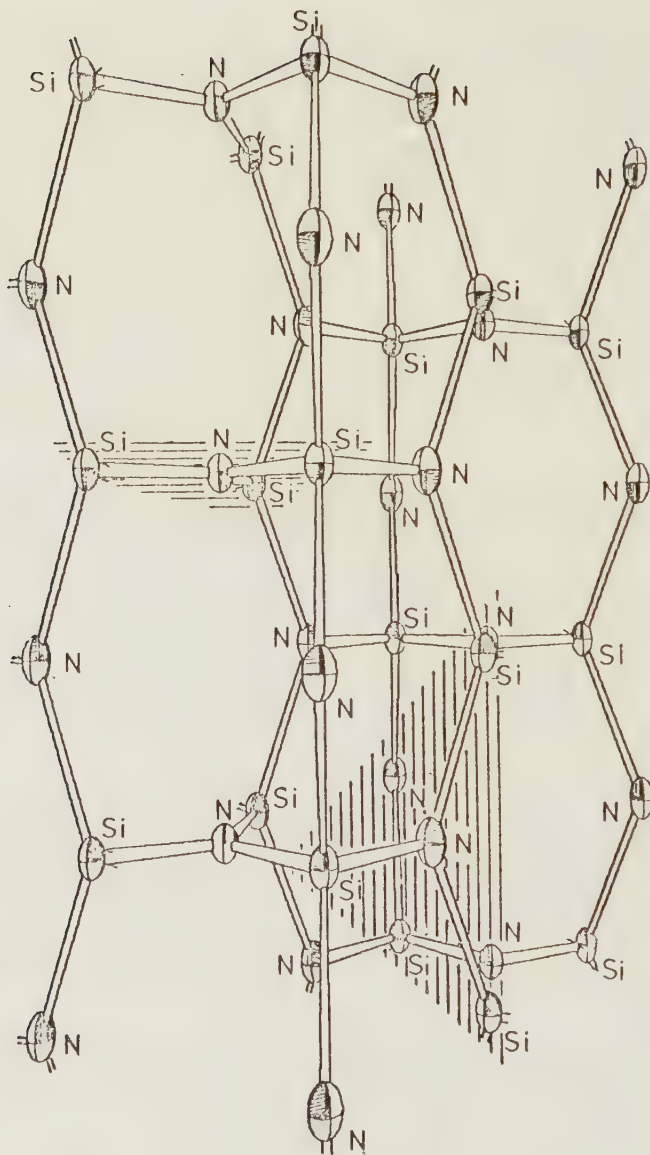


Abbildung 24

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: Blickrichtung senkrecht zur c-Achse.
(Planare NSi_3 -Gruppen sind schraffiert)

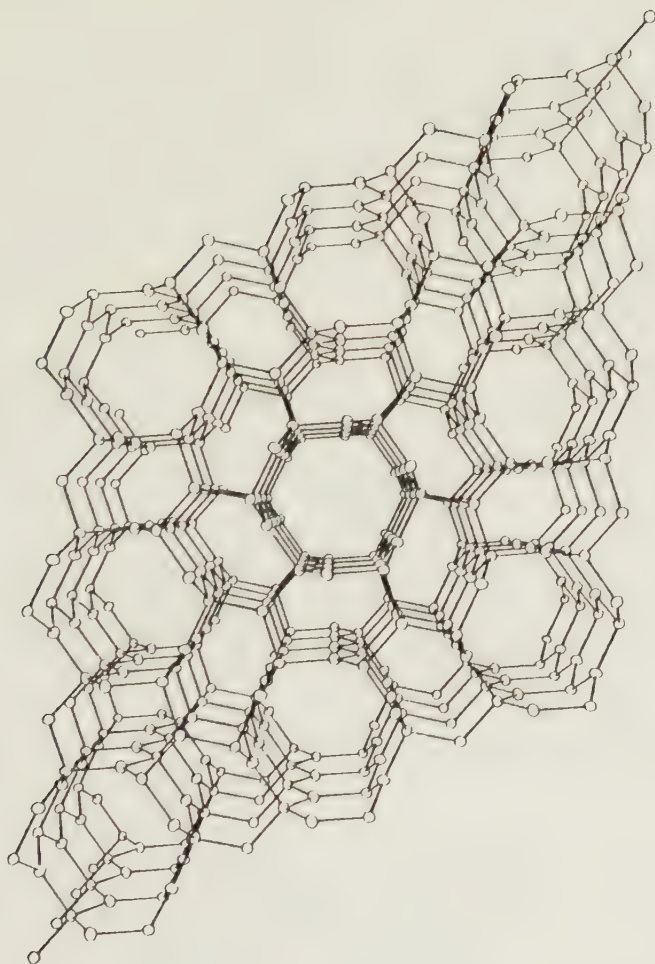


Abbildung 25

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: Blickrichtung parallel zur c-Achse

(Parallel zu dieser verlaufen durch den Kristall Kanäle)

Einen Einblick in die Bindungsverhältnisse erhält man aus der Diskussion von Bindungslängen und Bindungswinkeln. In der Tabelle (33) sind die experimentellen Werte zusammengestellt. Die Silicium-Stickstoff-Bindungslängen betragen für die verschiedenen Atome $1.737 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Nimmt man die Literaturwerte für Si(+IV) und N(-III) und berücksichtigt die Koordinationszahl 4, so erhält man $1.69 \text{ \AA}$ (104). Für Kovalenzradien bei Einfachbindungen ergeben sich $1.91 \text{ \AA}$, sodaß sich ein kovalenter Bindungsanteil von 23 % ergäbe.

Tabelle 33

Bindungslängen und Bindungswinkel in β -Siliciumnitrid

Bindungslängen	($\text{\AA}$)
Si - N(1)	1.738
	1.740
Si - N(2)	1.734
N(1) - N(2)	2.782
	2.847
N(1) - N(1)	2.916
	2.814
Si - Si	2.916
	3.056
Bindungswinkel	($^{\circ}$)
N(1)-Si-N(2)	106.5
	110.1
N(1)-Si-N(1)	113.8
	108.0
Si-N(1)-Si	113.8
	123.0
Si-N(2)-Si	120.0

Im Siliciumnitrid muß daher ein Doppelbindungsanteil wirksam werden. Dieser folgt schon aus der planaren NSi_3 -Gruppierung. Offensichtlich wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Bildung von $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ -Doppelbindungen unter Inanspruchnahme von d-Orbitalen des Siliciums beansprucht. Der mittlere Bindungsgrad der Silicium-Stickstoff-Bindung wäre dann 1.33.

Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit planaren NSi_3 -Gruppen sind auch aus dem Bereich der Molekülchemie bekannt. Ein Beispiel dafür ist das Trisilylamin (121), bei dem der Valenzwinkel Si-N-Si 119.6° beträgt. Die Bindungslänge Silicium-Stickstoff mit $1.738 \text{ \AA}$ entspricht sehr genau dem Mittelwert im β -Siliciumnitrid. Man sollte also in beiden Fällen einen ähnlichen Bindungscharakter annehmen. Dann bleibt allerdings verwunderlich, daß das Siliciumnitrid chemisch äußerst widerstandsfähig ist, während die Silicium-Stickstoff-Bindung des Trisilylamins sehr reaktiv ist. Die Annahme einer schützenden Deckschicht auf dem Siliciumnitrid liefert zur Deutung dieses Befundes keine befriedigende Erklärung. Die hohe Beständigkeit spricht auch etwas gegen die Zugänglichkeit des Kristallinneren über die Kanäle. Falls das Innere über diese zugänglich sein sollte, müßten die Kanäle durch Reaktionsprodukte sehr schnell verstopft werden.

Durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das gesamte Bindungssystem des Silicium-Stickstoff-Verbandes erhält jedes Stickstoff-Atom eine formal positive Ladung $1+$ und jedes Silicium-Atom eine negative Formalladung $1.33-$. Dem kovalentem Bindungssystem müßte sich dann ein elektrostatischer Anteil überlagern, der formal - allerdings nicht dem Absolutbetrag nach - dem Anteil im Bornitrid vergleichbar ist.

Obwohl alle Stickstoff-Atome praktisch planar koordiniert sind, unterscheiden sie sich hinsichtlich der Symmetrie dieser planaren Dreierkoordination. Die Stickstoff-Atome auf der speziellen Punktlage sind streng dreizählig und haben drei gleiche Si-N-Si-Bindungswinkel von je 120° . Die Stickstoff-Atome auf der sechszähligen Lage haben einen kleineren Bindungswinkel von 113.8° und zwei größere von je 123.0° . Die Winkelsumme beträgt 359.8° , also innerhalb der Fehlergrenze 360° . An diesen Stickstoff-Atomen muß die Mesomerie und die sp^2 -Hybridisierung gestört sein.

Die Valenzwinkel am Silicium liegen in der Nähe des Tetraederwinkels. Eine Verzerrung der Tetraeder in Richtung einer trigonalen Bipyramide oder eines Oktaeders, die bei Auffüllung von d-Orbitalen zu erwarten wäre, ist nicht sicher zu erkennen.

Strukturuntersuchungen an β' -Sialoneinkristallen

Obwohl die Mischkristallbildung zwischen Siliciumnitrid und Aluminiumoxid schon längere Zeit bekannt ist, konnten diese Phasen strukturell noch nicht genauer untersucht werden, da auch hier nur Pulverpräparate - und diese meist nur in unreiner Form - zur Verfügung standen.

Bei den eigenen Versuchen gelang es, Einkristalle von β' -Sialon zu erhalten. Sie bildeten Büschel aus Kristallnadeln, in denen einzelne Längen von über 5mm erreichten.

Die Darstellung der β' -Sialonkristalle war nicht eindeutig reproduzierbar. Die ersten davon wurden bei einem mißglückten Versuch zur Darstellung von α -Siliciumnitrideinkristallen erhalten. Sie waren auf der Oberfläche des Reaktionsproduktes als stark verwachsene Kristallagglomerate entstanden. Bei diesem Versuch war ein Gemisch von etwa gleichen Teilen von Silicium und Magnesium unter Stickstoff auf 1450°C erhitzt worden. Die Reaktion wurde nach einer Stunde abgebrochen. Im Kern des Reaktions-

produktes war noch nicht umgesetztes Silicium neben einem Pulvergemisch der beiden Siliciumnitridphasen vorhanden.

In den büschelartigen Aggregaten sahen die einzelnen Nadeln meist nicht wie einheitliche Einkristalle aus. Mehrere Plättchen waren parallel aneinandergereiht. (Abb. 26). Der häufigste und besonders typische Habitus ist in Abbildung 27 herausgezeichnet.



Abbildung 26

β' -Sialonkristallnadeln aus Kristallagglomeraten

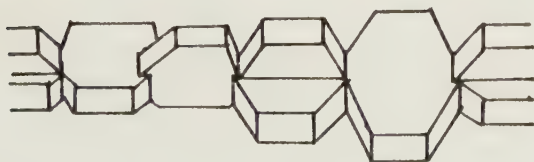


Abbildung 27

Idealisierte β' -Sialonkristallnadel

Die c-Achsen standen einheitlich in Richtung der Nadelachsen. Tatsächlich handelt es sich aber nicht um Aggregate. Jede Nadel war ein guter Einkristall mit der c-Achse parallel zur Nadelachse. Die merkwürdige Form hängt wahrscheinlich mit den Wachstumsbedingungen zusammen. Man könnte vereinfacht sagen, daß sich die Ausdehnung des Einkristalls in der a-b-Ebene entlang der c-Achse periodisch vergrößert und verkleinert. Dabei ist der Kristall nicht immer in der gleichen Richtung (a- oder b-Richtung) vergrößert. Bei manchen Kristallen tritt die Verdickung statistisch in der a- oder b-Richtung auf. Die Auslenkung der verdickten Bereiche in Richtung der c-Achse ist relativ einheitlich.

Manche Nadeln besaßen keine ausgeprägten Kristallflächen; sie sahen so aus, als wären sie von einer erstarrten Schmelze überzogen. Von einem derartigen Gebilde wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt, um Auskunft über die Beschaffenheit der Deckschicht zu erhalten. Neben den Einkristallreflexen des β -Sialons fanden sich Pulverinterferenzen, die von der Deckschicht stammten. Diese war also kristallin. Ihr Pulverdiagramm und dessen Indizierung sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Die Verbindung läßt sich kubisch indizieren. Es wurden folgende Gitterkonstanten gefunden:

$$a = b = c = 8.079 \pm 0.046 \text{ \AA}$$

Tabelle 34

Indizierung des Röntgendiagramms der Deckschicht auf einem β' -Sialonkristall. Zum Vergleich sind die Daten vom Spinell MgAl_2O_4 (ASTM-Karte 21-1152) mit aufgeführt.

Deckschicht				Spinell MgAl_2O_4		
d_{obs}	HKL	d_{ber}	I/I_0	$d_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$	HKL	I/I_0
4.671	111	4.665	sch	4.66	111	35
3.590	210	3.613	st	./.	./.	./.
2.858	220	2.856	m	2.858	220	40
2.449	311	2.436	st	2.437	311	100
./.	./.	./.	./.	2.335	222	4
2.032	400	2.020	st	2.020	400	65
1.791	420	1.807	m	./.	./.	./.
1.749	421	1.763	sch	./.	./.	./.
./.	./.	./.	./.	1.650	422	10
1.560	333	1.555	m	1.5534	511	45
1.510	520	1.500	m	./.	./.	./.
1.430	440	1.428	st	1.4289	440	55

Es ist keine gesetzmäßige Auslöschung zu erkennen. Daher ist ein direkter Vergleich mit dem Spinell nicht zulässig. Die Größe der a-Achse spricht dagegen für eine spinellartige Verbindung. Alle intensiven Reflexe des Spinells sind auch in dieser Deckschicht stark. Ebenso stimmen diese starken Reflexe in ihrer Lage sehr gut überein. Im Gegensatz zum Spinell ist aber bei der Deckschicht die allgemeine Auslöschung HKL nur für $h+k+l=2n$ bzw. $2n+1$ nicht mehr erfüllt. Es treten auch Reflexe mit gemischten Indices auf, wie z.B. 210, 421 und 520. Die Interferenz 210 ist sogar die intensivste. Von den im System vorhandenen Komponenten her wäre die Bildung eines normalen Spinells nicht auszuschließen. Gegen einen solchen spricht aber neben anderem insbesondere die intensive Interferenz 210.

Eine im Röntgendiagramm spinellähnliche Verbindung ist von Collongues und Mitarbeitern (52, 53) im System Aluminium-Sauerstoff-Stickstoff beschrieben worden. Von diesem δ_1 -Aluminiumoxynitrid ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$) unterscheidet sich diese Deckschicht durch eine etwas vergrößerte a-Achse. Auch die Interferenz 210 wurden in diesem Aluminiumoxynitrid nicht gefunden.

Da die Deckschichten sehr stark auf den Nadeloberflächen hafteten und sich mechanisch nicht ablösen ließen, mußte auf die Durchführung quantitativer Analysen verzichtet werden. Selbst für qualitative Analysen konnten nicht genügend reine Substanzmengen gewonnen werden. Sollte es sich um eine dem Aluminiumnitrid ähnliche Verbindung handeln, sollte sie ebenso wie dieses hydrolysierbar sein, wobei Ammoniak entstehen sollte. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden; die Deckschicht ist gegen Hydrolyse stabil.

Die charakteristischen Formen der β' -Sialonkristalle und die Anordnung in Büscheln sprechen dafür, daß auch hier Schmelztröpfchen von Silicium mit dem Stickstoff reagiert haben. Im Zentrum der Büschel lag nämlich noch rundgeschmolzenes elementares Silicium als Verunreinigung vor. Im Gegensatz zu β -Siliciumnitrid sollte hier aber die Schmelze als Verunreinigung Aluminium und Sauerstoff enthalten haben. Diese können vom Schiffchen oder vom Arbeitsrohr stammen und über flüchtige Oxide oder durch direkte Reaktion mit den Siliciumtröpfchen in die Reaktionsfront gelangt sein. Magnesium war von vornherein in Form von elementarem Magnesium mit eingesetzt worden. Bei der Reaktionstemperatur ist Magnesiumnitrid bereits wieder in Magnesium und Stickstoff zerfallen. Magnesium ist aber unter diesen Umständen flüchtig.

Das Sialon unterscheidet sich von Siliciumnitrid durch den Einbau von Aluminium und Sauerstoff in das Gitter. Die periodischen Wachstumsformen sprechen dafür, daß die Nachlieferung dieser Fremdatome entscheidende Bedeutung erhält. Bei Verarmung schnüren sich die Nadeln ein, bei reichlicher Nachlieferung nehmen sie wieder einen größeren Querschnitt ein. Man könnte diese Querschnittsänderungen auch mit einem Diffusionsmechanismus durch die in c-Richtung verlaufenden Kanäle der β -Siliciumnitridstruktur zu deuten versuchen. Im Verlauf des Wachstums könnten vom Rand her mehr und mehr Kanäle verstopft werden, sodaß der Kristallquerschnitt kleiner werden muß und die mehr oder weniger orientierte Aufwachsung eines neuen Kristall beginnt. In diesem Falle wäre die Querschnittsänderung gleichbedeutend mit einem Überangebot an Fremdatomen. Im übrigen scheinen die Verhältnisse für das Kristallwachstum ähnlich zu liegen wie beim β -Siliciumnitrid.

Die Kristallstruktur der β' -Sialone

Analytik

Leider war es nicht möglich, die Einkristalle quantitativ zu analysieren, weil sich nur ungenügend Kristalle ohne polykristalline Deckschicht isolieren ließen. Die Deckschicht haftete auch so fest auf, daß sie mechanisch nicht abzutrennen war. Die Gitterkonstanten der Kristalle sind aber deutlich größer als die von reinem β -Siliciumnitrid. Sie liegen in dem Bereich, der auch bei quantitativ analysierten Pulverpräparaten gefunden wurde. Für die Strukturuntersuchung wurden daher unterschiedliche Zusammensetzungen geprüft und diejenige Zusammensetzung als richtig angenommen, für welche sich der niedrigste Richtigkeitsquotient ergab.

Die Dichte der Kristalle wurde wiederum nach der Schwebemethode bestimmt zu

$$d_{\text{exp}} = 3.10 \text{ g/cm}^3$$

Es ergab sich kein signifikanter Unterschied zum β -Siliciumnitrid.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Strukturbestimmung wurde eine möglichst deckschichtfreie Nadel ausgewählt. Um einen annähernd isometrischen Kristall zu erhalten, wurde die Spitze und das Endstück abgebrochen. Das etwa 0.5 mm lange und 0.2 mm starke Mittelstück wurde verwendet und mit der Nadelachse (= c-Achse) parallel zur Goniometerkopfachse auf ein Markröhrchen aufgeklebt. Die Drehachse war identisch mit der Nadelachse (=c-Achse).

Nach genauer röntgenographischer Justierung wurden Drehkristall-, Weißberg- und Precessionaufnahmen angefertigt. Die ungefähren Gitterkonstanten wurden den Precessionaufnahmen entnommen. Das Kristallsystem war wie auch bei reinem β -Siliciumnitrid hexagonal. Aufgrund der alleinigen Auslöschung

$$0001 : 1 = 2n$$

und dem Fehlen weiterer Symmetrieelemente waren nur die beiden Raumgruppen $P6_3$ und $P6_3/m$ möglich. Die Raumgruppe $P6_322$ konnte ausgeschlossen werden.

Zur Gewinnung von Daten für die Strukturbestimmung wurde der Kristall am automatischen Einkristalldiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die exakten Gitterkonstanten wurden durch Mittelung über acht Reflexe bestimmt

$$a = b = 7.732 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c = 3.015 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Im Vergleich dazu

β -Siliciumnitrid	$a = b = 7.616 \pm 0.003 \text{ \AA}$
(eigene Untersuchung)	$c = 2.916 \pm 0.003 \text{ \AA}$
β -Siliciumnitrid	$a = b = 7.608 \pm 0.001 \text{ \AA}$
(Ref. 36)	$c = 2.9107 \pm 0.0005 \text{ \AA}$

Insgesamt wurden 821 Reflexe nach der 5-Punkt-Methode vermessen. Der interne R-Wert der Messung lag bei 3.74 %. Von diesen Reflexen waren 725 symmetrieunabhängig. Bei den Strukturberechnungen wurden jedoch nurmehr 645 verwendet, da bei den restlichen 2.56(F) größer F war.

Auf die Berechnung einer Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da sich der Absorptionskoeffizient je nach gewählter Zusammensetzung zwischen 8 und 11 cm^{-1} bewegte und der Kristall nur wenig anisometrisch war.

Strukturberechnungen

Die Atomparameter des ersten Verfeinerungslaufes waren dem Strukturvorschlag von Wild u.a. (23) für β -Siliciumnitrid entnommen worden. Nachdem diese und die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert worden waren, wurden anisotrope Temperaturschwingungen zugelassen. Alle diese Berechnungen wurden mit der idealisierten Zusammensetzung Silicium zu Stickstoff wie 3.00 zu 4.00 durchgeführt. Dies erschien gerechtfertigt, da sich die Fremdionen in ihrem Streubeitrag nur wenig von Silicium und Stickstoff unterscheiden (maximal ein Elektron). Aluminium und Sauerstoff stehen nämlich in der selben Periode direkt neben diesen Elementen.

Als sich die Richtigkeitsquotienten bei Werten von

$$R = R_W = 7.05 \%$$

$$R_G = R_M = 7.70 \%$$

nicht mehr änderten, wurde eine Reihe von Verfeinerungszyklen gerechnet, denen verschiedene Stöchiometrien zugrunde gelegt worden waren. Die Berechnungen wurden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ und in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3$ durchgeführt.

Durch die Einführung von Fremdionen erniedrigten sich die R-Werte weiter. Für die Raumgruppe $P6_3/m$ ergab sich ein Minimum für die Zusammensetzung $Si_3Al_3N_5O_3$. Ein weiteres Minimum wurde für noch höhere Aluminiumgehalte gefunden. Die Berechnungen wurden aber auf die Zusammensetzungen begrenzt, die für den maximal möglichen Aluminiumoxideinbau angenommen wurden; eine weitere Ausdehnung der Berechnungen erschien nicht zweckmäßig. Offensichtlich führt die Verminderung der Elektronenzahl auf den Kationenplätzen zu einer Verbesserung. Diese würde man allerdings auch durch einen geringeren Aluminium-Einbau bei gleichzeitigem Einbau von Leerstellen in das Kationenteilgitter erreichen. Analytisch belegte Pulverpräparate sprechen für das Vorhandensein solcher Leerstellen. Die Rechnung mit einer solchen an einem Pulverpräparat ermittelten Zusammensetzung ergab geringfügig höhere R-Werte, sie waren aber noch deutlich niedriger als die für reines β -Siliciumnitrid erhaltenen. Entsprechende Werte sind in der Tabelle 35 zusammengestellt. In der Raumgruppe $P6_3$ sank der R-Wert monoton mit steigendem Aluminium- und Sauerstoffgehalt.

Tabelle 35

Richtigkeitsquotienten des β' -Sialons in Abhängigkeit vom Zusammensetzung und gewählter Raumgruppe

Zusammensetzung	Raumgruppe	
	$P6_3/m$	$P6_3$
	$R / R_W / R_G / R_M$	$R / R_W / R_G / R_M$
$Si_2OAl_4O^N_4O^O_4O$	5.14/5.14/5.15/5.15	5.06/5.06/5.04/5.04
$Si_2.5Al_5.5^N_4.5^O_3.5$	5.24/5.24/5.29/5.29	5.11/5.11/5.17/5.17
$Si_3OAl_3O^N_5O^O_3O$	a) 5.18/5.18/5.26/5.26	5.15/5.15/5.33/5.33
(geordnete Verteilung O auf N(1))	b) 5.58/5.58/5.83/5.83	
$Si_3.5Al_2.5^N_5.5^O_2.5$	5.94/5.94/6.11/6.11	5.23/5.23/5.51/5.51
$Si_4OAl_2O^N_6O^O_2O$	5.63/5.63/5.94/5.94	5.65/5.65/5.36/5.86
$Si_{3.2}Al_{2.6} \boxed{M} O_{0.2}N_4.75O_{3.25}$	5.58/5.58/5.44/5.44	
Si_6N_8	7.05/7.05/7.70/7.70	

Die Atomparameter sind in der Tabelle 36 miteinander verglichen. Im Teil a) sind die Atomparameter der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$, im Teil b) die der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3$ zusammengestellt.

Tabelle 36 a)

Änderung der Atomparameter und der R-Werte des β' -Sialons mit dem Verhältnis Silicium zu Aluminium und Stickstoff zu Sauerstoff. (Rechnungen in der Raumgruppe $P6_3/m$)

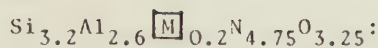
$Si_{2.0}Al_{4.0}N_{4.0}O_{4.0}$		x/a	y/b	z/c	R-Wert(%)
Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.41/5.15
N/O(1)	6(h)	0.3315(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

$Si_{2.5}Al_{3.5}N_{4.5}O_{3.5}$					
Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.24/5.29
N/O(1)	6(h)	0.3315(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

$Si_{3.0}Al_{3.0}N_{5.0}O_{3.0}$					
Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.18/5.26
N/O(1)	6(h)	0.3315(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

$Si_{3.5}Al_{2.5}N_{5.5}O_{2.5}$					
Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.94/6.11
N/O(1)	6(h)	0.3314(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

$Si_{4.0}Al_{2.0}N_{6.0}O_{2.0}$					
Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.63/5.94
N/O(1)	6(h)	0.3314(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

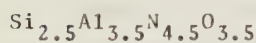


Si/Al	6(h)	0.1683(1)	0.7642(1)	0.25	5.58/5.44
N/O(1)	6(h)	0.3315(3)	0.0275(3)	0.25	
N/O(2)	2(c)	0.3333	0.6667	0.25	

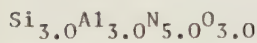
Tabelle 36 b)

Änderungen der Atomparameter und der R-Werte des β' -Silalons mit dem Verhältnis Silicium zu Aluminium und Stickstoff zu Sauerstoff. (Rechnungen in der Raumgruppe $P6_3$)

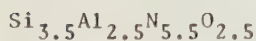
		x/a	y/b	z/c	R-Wert (%)
$\text{Si}_{2.0}\text{Al}_{4.0}\text{N}_{4.0}\text{O}_{4.0}$					
Si/Al	6(c)	0.1682(1)	0.7642(1)	0.2803	5.06/5.04
N/O(1)	6(c)	0.3314(3)	0.0272(3)	0.2653(20)	
N/O(2)	2(b)	0.3333	0.6667	0.2876(36)	



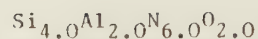
Si/Al	6(c)	0.1682(1)	0.7642(1)	0.2803	5.11/5.17
N/O(1)	6(c)	0.3315(3)	0.0272(3)	0.2651(20)	
N/O(2)	2(b)	0.3333	0.6667	0.2873(36)	



Si/Al	6(c)	0.1682(1)	0.7642(1)	0.2803	5.15/5.33
N/O(1)	6(c)	0.3314(3)	0.0272(3)	0.2654(20)	
N/O(2)	2(b)	0.3333	0.6667	0.2873(36)	



Si/Al	6(c)	0.1682(1)	0.7642(1)	0.2803	5.23/5.51
N/O(1)	6(c)	0.3314(3)	0.0272(1)	0.2650(20)	
N/O(2)	2(b)	0.3333	0.6667	0.2874(36)	



Si/Al	6(c)	0.1683(1)	0.7643(1)	0.2803	5.65/5.86
N/O(1)	6(c)	0.3314(4)	0.0269(3)	0.2644(23)	
N/O(2)	2(b)	0.3333	0.6667	0.2896(34)	

Die Atomparameter unterscheiden sich deutlich von denen im Siliciumnitrid, vor allem bei den z-Parametern. Auffallend ist hier auch die wesentlich größere Fehlergrenze. Innerhalb der gerechneten Sialonzusammensetzungen (Silicium zu Aluminium von 2:1 bis 1:2) ändern sich die Parameter allerdings nur sehr wenig; die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Beim zahlenmäßigen Vergleich mit dem β -Siliciumnitrid muß wieder berücksichtigt werden, daß man die Parameter auf Elementarzellen bezieht, in denen die Schrauben den gleichen Drehsinn besitzen. Um den Anschluß an die Werte von S.125 zu gewinnen, wurden deshalb in der Vergleichstabelle 37 für β -Sialon die y- und y-Parameter wieder vertauscht und in z-Richtung um 1/2 verschoben. Bei diesem Vergleich wird klar erkennbar, daß mit Ausnahme der ganz speziellen Parameter alle deutlich außerhalb der Fehlergrenzen unterschiedlich sind.

Tabelle 37

Vergleich der Atomparameter des β -Siliciumnitrids mit denen des β -Sialons ($\text{Si}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{N}_{5.0}\text{O}_{3.0}$ in $\text{P6}_3/\text{m}$).

		x/a	y/b	z/c
Si in 6(h):	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	0.2315	0.8257	0.25
	$\beta\text{-Sialon}$	0.2358	0.8317	0.25
N(1) in 6(h):	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	0.3301	0.0304	0.25
	$\beta\text{-Sialon}$	0.3315	0.0275	0.25
N(2) in 2(c):	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	0.3333	0.6667	0.25
	$\beta\text{-Sialon}$	0.3333	0.6667	0.25

Die anisotropen Temperaturfaktoren für die Zusammensetzung $\text{Si}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{N}_{5.0}\text{O}_{3.0}$ in der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$ sind in der Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38

Anisotrope Temperaturfaktoren für $\text{Si}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{N}_{5.0}\text{O}_{3.0}$ in der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$

Atom	Position	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Si	6(h)	0.0269(15)	0.0316(16)	0.0180(16)	0.0163(15)
Al	6(h)	0.0040(5)	0.0061(6)	0.0069(8)	0.0028(5)
N(1)	6(h)	0.0192(37)	0.0160(42)	0.0332(37)	0.0076(31)
O(1)	6(h)	0.0143(56)	0.0152(54)	0.0067(19)	0.0038(43)
N(2)	2(c)	0.0231(42)	0.0231(42)	0.0103(40)	0.0115(21)
O(2)	2(c)	0.0098(35)	0.0098(35)	0.0215(93)	0.0049(17)

Die Temperaturfaktoren sind alle deutlich größer als die im β -Siliciumnitrid gefundenen. Die Unterschiede liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen. Dies ist verständlich, da der Ersatz von Silicium durch Aluminium und von Stickstoff durch Sauerstoff zu einer Störung des Gitters führt. Der Temperaturfaktor unterscheidet nicht zwischen Temperaturschwingungen und statistischen, ungeordneten und mehr oder weniger starren Auslenkungen der Atome aus ihren idealen Lagen. Im Vergleich zu β -Siliciumnitrid fällt auf, daß die Faktoren des β -Sialons in x-y-Richtung größer sind als in z-Richtung; im β -Siliciumnitrid ist dies umgekehrt.

Beschreibung der Struktur

Sialonmischkristalle und reines Siliciumnitrid unterscheiden sich hinsichtlich der Anordnung der Atome nicht. Die Siliciumatome sind tetraedrisch von vier Stickstoff-, die Stickstoffatome trigonal planar von drei Siliciumatomen umgeben. Die durch den Fremdioneneinbau bedingte Gitteraufweitung ruft eine Vergrößerung der Bindungslängen hervor, die in Tabelle 39 zusammen mit den Bindungswinkeln aufgeführt sind.

Tabelle 39

Bindungslängen und Bindungswinkel im β' -Sialon:



Bindungslängen	(Å)
Si/Al-N/O(1)	1.778
	1.744
	1.821
Si/Al-N/O(2)	1.771
N/O(1)-N/O(1)	3.015
	2.889
N/O(1)-N/O(2)	2.796
	2.874
	2.942
Si/Al-Si/Al	3.067
	3.061
	3.136
	3.113
Bindungswinkel	(°)
N/O(1)-Si/Al-N/O(2)	104.0
	109.7
	110.0
N/O(1)-Si/Al-N/O(1)	115.5
	106.8
	110.2
Si/Al-N/O(2)-Si/Al	120.0
Si/Al-N/O(1)-Si/Al	116.3
	123.5
	119.8

Die Bindungswinkel um die Silicium- bzw. Aluminiumatome zeigen, daß auch bei β -Sialonen keine regulären Tetraeder vorliegen. Die Verzerrung ist deutlich größer als im β -Siliciumnitrid. Der kleinste Winkel im Tetraeder beträgt hier 104.0° im Vergleich zu 106.5° , der größte 115.5° gegenüber 113.8° . Der Unterschied beträgt hier also 11.5° gegenüber 7.3° .

Überraschenderweise sind auch in der Raumgruppe $P6_3$ alle Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome planar von Metallatomen umgeben. Die Bindungswinkel um die Atome der zweizähligen Lage betragen exakt 120.0° . Die Atome der sechszähligen Lage sind ebenfalls planar von Metallatomen umgeben, doch sind die drei Bindungswinkel verschiedenen voneinander. Sie addieren sich aber wiederum auf 359.6° .

Diese planare Anordnung ist verwunderlich beim Einbau von Sauerstoff. sp^2 -hybridisierter Sauerstoff erhielte eine Formalladung von +2, sodaß stumpf-pyramidal koordinierter Sauerstoff günstiger erscheint. Man hätte deshalb auch daran denken können, daß die Sauerstoffsubstitution bevorzugt in der allgemeinen Lage 6(h) der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ auftritt. Daher wurde für die Zusammensetzung $Si_{3.0}Al_{3.0}N_{5.0}O_{3.0}$ in dieser Raumgruppe eine entsprechende Rechnung durchgeführt, in der die Sauerstoffatome nur auf die halbspezielle 6(h) verteilt worden waren. Die R-Werte waren mit

$$R = R_W = 5.58 \%$$

$$R_G = R_M = 5.83 \%$$

aber um 0.4 % schlechter als bei der Berechnung, bei der die Sauerstoffatome gleichmäßig auf allen verfügbaren Anionenplätzen verteilt waren.

In der Raumgruppe $P6_3$ können auch die Stickstoffatome in der Punktlage 2(b) eine pyramidale Konformation erreichen. Deshalb war kein zwingender Grund vorhanden, in dieser Raumgruppe die Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff auf die allgemeine Lage 6(c) zu beschränken.

α -Siliciumnitrid

Die Erfolge mit dem β -Siliciumnitrid und dem β -Sialon legten es nahe, auch die Struktur von α -Siliciumnitrid weiter zu verfeinern. Bei Strukturuntersuchungen und analytischen Bestimmungen dieser Phase war man lange Zeit auf Pulverpräparate angewiesen (23, 84). Bei diesen sind analytische Untersuchungen z.B. deshalb mit größeren Fehlern behaftet, da amorphe Deckschichten röntgenographisch nicht erfaßt werden können. Die Röntgenographie wird aber als wichtigstes Kriterium zur Beurteilung der Phasenreinheit herangezogen. Deshalb darf auch der in der Literatur vertretene Meinung, daß es sich bei α -Siliciumnitrid um ein Oxynitrid handelt (23) bzw. um ein sauerstoffreiches Präparat keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Der direkte Nachweis des geforderten Sauerstoffgehaltes konnte denn auch nicht geführt werden. Die Nachweise erfolgten mittels 14 MeV-Neutronenaktivierungsanalysen an Pulverpräparaten (40) und an synthetischem Einkristallmaterial (37).

Erst während der Anfertigung dieser Arbeit war es 1974 einem japanischen Arbeitskreis gelungen, Einkristalle der α -Phase nach dem 'Chemical Vapour Deposition'-Verfahren (CVD-Verfahren) zu synthetisieren (88). Dazu zersetzten sie ein Gemisch von Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und Stickstoff an einem hochoverhitzten Graphitscheibchen. Unter 1500°C erhielten die Autoren dünne Whisker der beiden Siliciumnitridmodifikationen, erst oberhalb dieser Temperatur entstanden Einkristalle, die für röntgenographische Untersuchungen brauchbar waren. Die Kristallbildung war neben der Temperatur stark vom Verhältnis Stickstoff zu Wasserstoff abhängig.

Diese Kristalle wurden von Kato und Mitarbeitern (37) röntgenographisch untersucht. Auch Analysen auf Verunreinigungen wie Sauerstoff, Eisen, Magnesium, Calcium und Chlor wurden in diesem Zusammenhang durchgeführt.

Sie verliefen durchwegs negativ. Ein eventueller Kohlenstoffgehalt wurde aber nicht geprüft, obwohl Kandori und Mitarbeiter (90) eine Mischkristallbildung zwischen Siliciumnitrid und Siliciumcarbid festgestellt hatten.

Bei Verwendung monochromatischer Strahlung konnten 1143 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen werden. Der Richtigkeitsquotient der Strukturberechnung war mit 4.1 % fast identisch mit dem von Wild (23), der 3.9 % betragen hatte. Wild hatte das α -Siliciumnitrid als Oxynitrid der Formel $\text{Si}_{11.5}^{\text{N}}_{15.0}^{\text{O}}_{0.5}$ aufgefaßt und als solches berechnet. Andere Strukturuntersuchungen führten zu schlechten Ergebnissen (8.6 % (89) bzw. 9.0 % (102)).

Vergleicht man die Ergebnisse bisheriger Strukturuntersuchungen, stellt man fest, daß sie sich zum Teil - wie bei der β -Phase beschrieben wurde - durch vertauschte x- und y- Parameter unterscheiden. Marchand und Lang (89) erhielten einen R-Wert von 44 %, als sie die idealisierten Parameter von Hardie und Jack (36) in die Berechnungen einsetzten.

Neben diesen "Widersprüchen" in den Strukturbestimmungen fällt vor allem die große Streubreite der publizierten Gitterdimensionen für das α -Siliciumnitrid auf. Entsprechende Werte sind in der Tabelle 40 zusammengestellt.

Tabelle 40

Elementarzellendimensionen von α -Siliciumnitrid:
Literaturübersicht

Gitterdimensionen			Literaturstelle
a-Achse ($\text{\AA}$)	c-Achse ($\text{\AA}$)	$V_{Ez} (\text{\AA}^3)$	
7.818 $\pm$ 0.003	5.591 $\pm$ 0.004	295.9	37
7.748 $\pm$ 0.001	5.617 $\pm$ 0.001	292.0	36
7.753 $\pm$ 0.004	5.618 $\pm$ 0.004	292.5	84
7.755 $\pm$ 0.005	5.616 $\pm$ 0.005	292.5	91
7.765 $\pm$ 0.001	5.622 $\pm$ 0.001	293.6	89
7.766 $\pm$ 0.010	5.615 $\pm$ 0.008	293.3	102
7.7520 $\pm$ 0.0007	5.6198 $\pm$ 0.0005	292.5 (Wolle)	23
7.7533 $\pm$ 0.0008	5.6167 $\pm$ 0.0006	292.4 (Nadeln)	23
7.7608 $\pm$ 0.0010	5.6139 $\pm$ 0.0010	292.8	40
7.788 $\pm$ 0.003	5.645 $\pm$ 0.003	296.5	eigene Untersuchung

Die Abweichungen sind in fast allen Fällen größer als die angegebenen Fehlergrenzen, vor allem bei der a-Achse. Geht man davon aus, daß Fremdatome, insbesondere Sauerstoff das Elementarzellenvolumen vergrößern, dann sollten die synthetischen Kristalle von Kato und Mitarbeitern (37) einen besonders hohen Gehalt an Fremdatomen aufweisen. Hierin liegt ein gewisser Widerspruch begründet.

Eigene Versuche der Kristallzüchtung

Bei dem Versuch, aus einem Gemisch von Magnesium und Silicium Magnesiumsiliciumnitrid herzustellen, wurden zufällig α -Siliciumnitridkristalle gefunden. Diese waren als hexagonale Prismen mit Pyramidenendflächen gewachsen. Sie waren bis zu 0.2 mm lang und in manchen Fällen auch annähernd so dick.

Diese zufällige Beobachtung wurde systematisch genauer untersucht. Dazu wurden Stickstoffpartialdruck, das Verhältnis der Metalle zueinander und die Temperatur schrittweise geändert. Eine Abhängigkeit der Kristallbildung von diesen Parametern konnte jedoch nicht gefunden werden. Die α -Siliciumnitridkristalle lassen sich reproduzierbar darstellen. Bei den eigenen Versuchen wurde dazu in ein Arbeitsrohr aus Korund ein Schiffchen gefüllt mit Magnesium und Silicium gegeben. Die Metalle waren im Verhältnis 1:1 gemischt. Das Rohr wurde mit Stickstoff gespült und auf ca. 400°C aufgeheizt. Nach etwa drei Stunden wurde das Arbeitsrohr abgekühlt und die Stickstoffatmosphäre durch eine Edelgasatmosphäre ersetzt. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde Argon verwendet. Anschließend wurde unter ruhender Gasatmosphäre auf 1380 bis 1420°C erhitzt. Nach mehrstündiger Reaktion wurde abgekühlt. Eventuell nicht abreagiertes Silicium wurde mit einem Gemisch von konzentrierter Fluß- und Salpetersäure abgelöst.

Im Vergleich zur von Kijima u.a. (88) vorgeschlagenen Methode bietet das hier beschriebene Verfahren den Vorteil, daß die Temperatur um etwa 100°C tiefer liegt. Dies erscheint aus mehreren Gründen günstig. Bei höheren Temperaturen ist verstärkter Einbau von Fremdatomen aus dem Gefäßmaterial zu erwarten. Dazu kommt, daß bei höheren Temperaturen grundsätzlich die Phasenbreite aller Verbindungen größer wird. Schließlich kann auf die Graphitunterlage verzichtet werden, die unter den Reaktionsbedingungen mit Sicherheit zum Teil zu Siliciumcarbid abreagieren kann.

Die häufig verwachsenen Kristalle traten in zwei verschiedenen Habitus auf. Zum einen wuchs α -Siliciumnitrid in Form hexagonaler Prismen, zum anderen wurden Kombinationen derartiger Prismen mit Pyramiden gefunden. Die Prismen entstanden bevorzugt bei den Versuchen unter Argonatmosphäre. Sie waren bis zu 3 mm lang und maximal 0.2 bis 0.3 mm dick.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnten Verwachsungen festgestellt werden. Die Prismen waren an Prismenflächen verwachsen, sodaß die c-Achsen parallel zueinander angeordnet waren. Die pyramidalen Kombinationen waren über Pyramidenflächen verwachsen.

Kleinere Kristalle waren durchwegs farblos und durchsichtig, große Kristalle erschienen dagegen häufig gelb bis gelbbraun. Wahrscheinlich ist dies auf geringe Mengen an freiem Silicium zurückzuführen.

Analytische Bestimmungen

Zu den Analysen wurden ausgelesene Kristalle fein verrieben. Da die Kristalle sehr hart waren, wurde dazu ein Borcarbidmörser und ein Borcarbidpistill verwendet. Die Kristalle waren allerdings gleichzeitig sehr spröde. Bestimmt wurden die Gehalte an Silicium, Aluminium, Magnesium und Stickstoff. Der Sauerstoffgehalt wurde aus der Differenz zu 100 % bestimmt. Da die Präparate noch mit elementarem Silicium verunreinigt waren, wurden sie vor dem Zerreiben mit konzentrierter Fluß- und Salpetersäure behandelt. Nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurde getrocknet. Meist war durch diese Behandlung in geringer Menge Kieselgel entstanden. Dieses wurde - soweit möglich - von Siliciumnitrid unter Ausnutzung der unterschiedlichen Dichten abgetrennt. Dazu wurde ein Gemisch von Dijodmethan und Toluol verwendet, das eine Dichte von etwa 2.90 g/cm^3 besaß. Manchmal hafteten noch winzige Reste von Kieselgel an, die nicht entfernt werden konnten. Dadurch ist eine gewisse Verfälschung der Analysenwerte möglich.

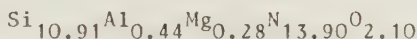
Die Dichte des reinen Siliciumnitrids wurde an ausgewählten Einkristallen nach der Schwebemethode ebenfalls in einem Dijodmethan-Toluol-Gemisch bestimmt. Die Kristalle wurden von dieser Flüssigkeit gut benetzt. Es ergab sich eine Dichte von

$$d_{\text{exp}} = 3.09 \text{ g/cm}^3$$

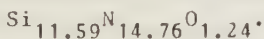
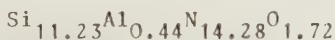
Die Analysen ergaben

55.4 %	Silicium
2.1 %	Aluminium
1.3 %	Magnesium
35.1 %	Stickstoff
6.1 %	Sauerstoff

Nimmt man an, daß Aluminium und Magnesium tatsächlich in die Kristalle mit eingebaut sind, so ergibt sich auf eine Elementarzelle des α -Siliciumnitrids bezogen die Formel



Nimmt man dagegen an, daß Aluminium und/oder Magnesium den Kristallen nur an der Oberfläche anhafteten, so ergeben sich die Formeln



Für die Rechnung wurde davon ausgegangen, daß das Anionenteilgitter vollständig besetzt ist. Das Siliciumteilgitter muß dann auf alle Fälle Lücken enthalten, unabhängig davon, ob der Magnesium- und Aluminiumgehalt berücksichtigt wird oder nicht.

ESCA-Spektroskopie

Einige ausgewählte Kristalle wurden zusätzlich mittels der ESCA-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die ausgelesenen Kristalle fein verrieben.

Die aus den kinetischen Energien berechneten Bindungsenergien sind in der Tabelle 41 zusammengestellt.

Tabelle 41

ESCA-Spektroskopische Untersuchung von α -Siliciumnitrid
(Anregungsstrahlung: $AlK_{\alpha 1,2}$: $E_{kin} = 1486.6 \text{ eV}$)

Atom	Elektron	$E_{kin} \text{ (eV)}$	$E_{bin} \text{ (eV)}$	Intensität
Al	2s	1369.2	117.4	schwach
Al	2p	1413.0	73.6	schwach
Si	2p	1386.2	100.4	sehr stark
O	1s	954.2	532.4	sehr stark
O	1s	965.8	520.8	sehr schwach

Die Sauerstoffanalyse mit der ESCA-Spektroskopie ist mit dem vorhandenen Gerät etwas problematisch. Geringe Sauerstoffgehalte werden grundsätzlich gefunden; sie sind apparativ bedingt. Dieser Sauerstoffanteil entspricht einer kinetischen Energie von 954.2 eV. Die zugehörigen Signale sind aber gegenüber Blindwerten stark verbreitert, sodaß sich darunter noch Sauerstoff verbirgt, der vom Präparat herrührt. Der Sauerstoffanteil, der durch eine kinetische Energie von 965.8 eV charakterisiert ist, rührt dagegen eindeutig vom Präparat her. Hier handelt es sich mit großer Sicherheit um Sauerstoff, der in das Gitter eingebaut ist. Die angegebene Formel mit Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff erscheint damit begündet. Auch ein geringfügiger Anteil von Aluminium kann nicht ausgeschlossen werden. Magnesium wurde nicht gefunden und scheint daher kein Bestandteil der α -Siliciumnitridkristalle zu sein.

Überlegungen zum Wachstum der α -Siliciumnitridkristalle

Im Gegensatz zu den α -Siliciumnitridkristallen von Kijima (88), die sich aus der Gasphase abgeschieden haben, haben sich die eigenen Kristalle mit Sicherheit im Zusammenhang mit einer Schmelze gebildet. Unter dem Mikroskop war nämlich häufig an der Spitze der länglichen Kristalle eine metallisch glänzende Kugel erkennbar (Abb. 28). Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß diese aus Silicium bestanden.

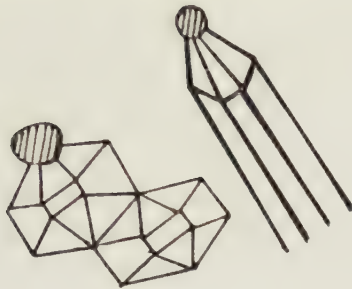


Abbildung 28

α -Siliciumnitridkristalle mit angeschmolzener Siliciumkugel

Die Siliciumkugeln konnten mit einem Gemisch von konzentrierter Fluß- und Salpetersäure abgelöst werden, ohne daß eine Reaktion an den Kristallen selbst festzustellen war.

Derartige Schmelzkugeln werden häufig als Indiz für den sogenannten Vapour-Liquid-Solid-Mechanismus (VLS-Mechanismus) genommen. Dieser Mechanismus wurde erstmals von Wagner und Ellis (96, 97) am Beispiel der Züchtung von Siliciumeinkristallen eingehender untersucht. Das Kristallwachstum läuft nach Meinung der Autoren folgendermaßen ab:

Aus der Gasphase wird eine Komponente kontinuierlich in einer Schmelze gelöst. Es soll dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen, ob die Substanz als solche in der Gasphase vorliegt, oder ob sie erst durch chemische Reaktion an der Phasengrenze Dampf/Schmelze entsteht. Bedingt durch ein Temperaturgefälle stellt sich in der Schmelze auch ein Konzentrationsgefälle ein. In diesem erfolgt ein Stofftransport zur Phasengrenze flüssig/fest, an der einmal gebildete Kristallkeime weiterwachsen können.

Das Wachstum der Kristalle hängt demgemäß stark vom Temperaturgradienten in der Schmelze und von den Löslichkeitsverhältnissen ab. Die Morphologie der Kristalle wird weitgehend durch die Zusammensetzung der Schmelze bedingt, die als Lösungsmittel dient.

Für die eigenen Versuche kann man davon ausgehen, daß die Schmelze aus Silicium besteht. Bei hohem Stickstoffpartialdruck wird diese rasch mit Stickstoff übersättigt, sodaß Keimbildung einsetzen muß. Wegen der starken Übersättigung sollten gleichzeitig sehr viele Keime entstehen, die beim weiteren Wachstum relativ klein bleiben. Bei kleineren Stickstoffdrücken wird die Übersättigung nur langsam erreicht. Die Keimbildung setzt bereits bei geringer Übersättigung ein. Dadurch entstehen nur wenige Nitridkeime, die zu großen Kristallen auswachsen können. Große Schwierigkeiten bereitet dabei die Einstellung eines geeignet tiefen Stickstoffpartialdruckes. Allein über die Stickstoffgaszufuhr läßt er sich nicht hinreichend fein regulieren. Offensichtlich gelang bei den eigenen Versuchen diese Regelung durch den Stickstoffpartialdruck, der sich bei höheren Temperaturen über Magnesiumnitrid einstellt.

Der Aufbau des erstmals zu α -Siliciumnitrideinkristallen führenden Versuches ist in Abbildung 29 dargestellt.

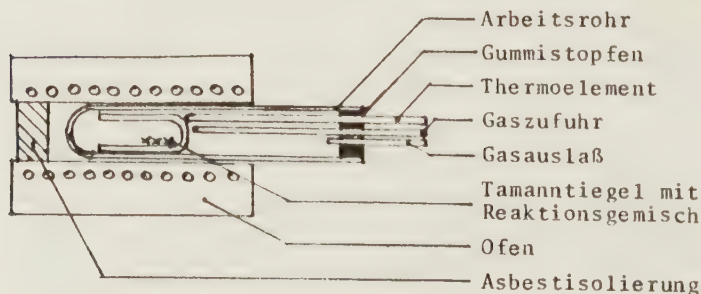


Abbildung 29

Versuchsaufbau, der beim erstmaligen Auftreten von α -Siliciumnitridkristallen verwendet worden war.

Das Magnesium im Reaktionsgemenge beginnt bei etwa 400°C in Stickstoff lebhaft unter Volumzunahme zu Magnesiumnitrid zu verbrennen. Im geeigneten Temperaturgradienten verstopft das entstehende Magnesiumnitrid den Spalt zwischen Tamann-Tiegel und Arbeitsrohr, sodaß das übrige Reaktionsgemenge eingekapselt wird und kein Stickstoff mehr von außen Zutreten kann. Bei Temperaturen über 800°C beginnt das Magnesiumnitrid wieder in die Elemente zu zerfallen. Für jede Temperatur stellt sich ein konstanter gut definierter Stickstoffpartialdruck ein, der für das Wachstum von α -Siliciumnitridkristallen nach dem für Silicium beschriebenen Prinzip offensichtlich günstig ist. Ein wesentlicher zusätzlicher Punkt könnte dabei sein, daß der Schmelzpunkt des Siliciums durch Verunreinigungen etwas erniedrigt wird.

Natürlich könnte man auch hier ein Kristallwachstum aus der Schmelze diskutieren, analog zum Wachstum der β -Siliciumnitridkristalle. Dagegen sprechen allerdings die Siliciumkugeln an der Spitze der Kristalle. Man würde die Schmelzkugeln hier im Zentrum der Kristallaggregate erwarten.

Ist während der Kristallzüchtung Ammoniak zugegen, entsteht nicht α -Siliciumnitrid, sondern Magnesiumsiliciumnitrid. Die Bildung dieser ternären Phase wird unterdrückt, wenn nur Stickstoff eingesetzt wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Juza über die Bildung und die Reaktionen von Alkali- und Erdalkalimetallnitriden und -amiden (94, 98, 99).

Die VLS-Methode wird auch als Mechanismus für die Entstehung von Galliumnitrid-Einkristallen diskutiert (100).

Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle mit unterschiedlichem Habitus waren röntgenographisch nicht zu unterscheiden. Auch die Reflexintensitäten waren - soweit dies mit dem Auge festgestellt werden konnte - identisch. Zu den Strukturuntersuchungen wurde das Mittelstück eines hexagonalen Prismas ausgewählt. Dieses wurde derart auf die Spitze eines Markröhrchens aufgeklebt, daß die kristallographische c-Achse parallel zur Längsrichtung des Markröhrchens stand und damit senkrecht zum Röntgenstrahl orientiert war.

Die genaue Justierung des Kristalls wurde röntgenographisch mit Schwenkaufnahmen vorgenommen. Anschließend wurden Drehkristallaufnahmen und Aufnahmen der einzelnen Schichtlinien angefertigt. Die c-Achse des Kristalls wurde der Drehkristallaufnahme entnommen, die a- und b-Achse, die bei hexagonaler und trigonaler Indizierung gleich lang sind, wurden aus Aufnahmen der einzelnen Schichtlinien bestimmt. Diese wurden auch zur Bestimmung der Raumgruppe herangezogen. Für die a-Achse wurde eine Länge von $7.8 \text{ \AA}$, für die c-Achse eine Länge von $5.6 \text{ \AA}$ berechnet.

Die höheren Schichtlinien zeigten nur noch dreizählige Achsen. Das Kristallsystem ist daher trigonal in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Bei der Wahl der in der Literatur beschriebenen Gitterkonstanten wurde aus den umgezeichneten Schichtaufnahmen die Auslöschung

$$hh\bar{2}h1: 1 = 2n$$

entnommen. Auslöschungen auf den $h001$ - und $0k01$ -Ebenen wurden anhand von Precessionaufnahmen festgestellt. Es ergab sich nurmehr eine Auslöschung auf der c-Achse mit $1 = 2n$, die aber schon in der allgemeinen Auslöschungsregel enthalten ist. Diese Auslöschung findet man bei der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P31c$ und der dazugehörigen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}1c$.

Das Auftreten von Kristallen als hexagonale Prismen und das Fehlen einer Spiegelebene senkrecht zur c-Achse zeigt die Zugehörigkeit zur Symmetrieklasse $3m$. Daher kommt nur die Raumgruppe $P31c-C_{3v}^4$ in Frage.

Zur Gewinnung der zu Strukturberechnungen benötigten Parameter wurde der Kristall an einem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten wurden durch Mittelung über die genau bestimmten Intensitätsmaxima von 10 ausgewählten mittelstarken Reflexen verfeinert. Die Achsen ergaben sich zu

$$a = b = 7.788 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 5.645 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurden 1950 Reflexe vermessen, von denen 536 symmetrieunabhängig waren. Der interne Richtigkeitsquotient dieser Messung betrug 4.25 %. Aufgrund der Beziehung $2.56 \mu\text{F} \approx 1\text{ \AA}^3$ wurden hiervon 2 Reflexe unterdrückt, sodaß die Strukturberechnungen auf der Basis von 534 Reflexen erfolgten.

Strukturuntersuchungen in der Raumgruppe $P31c$

Der Absorptionskoeffizient betrug 12.25 cm^{-1} . Daher wurde zunächst eine Absorptionskorrektur berechnet. Anschließend wurde sofort mit Verfeinerungszyklen unter Verwendung der Lageparameter der Atome aus früheren Arbeiten (23, 37, 84, 89, 102) begonnen. Letztere sind in der Tabelle 42 zusammengefaßt.

Tabelle 42

Atomparameter in α -Siliciumnitrid: Literaturübersicht

x - Parameter

Atom	Position	Ref. 37	Ref. 23	Ref. 89 ^{x)}	Ref. 102 ^{x)}
Si(1)	6(c)	0.0829(1)	0.0724(5)	0.0806(9)	0.0825(6)
Si(2)	6(c)	0.2555(1)	0.2554(8)	0.2560(8)	0.2530(7)
N(1)	6(c)	0.6558(3)	0.6331(27)	0.653(2)	0.6847(18)
N(2)	6(c)	0.3154(3)	0.3210(24)	0.319(2)	0.3468(20)
N(3)	2(b)	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
N(4)	2(a)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

y - Parameter

Atom	Position	Ref. 37	Ref. 23	Ref. 89 ^{x)}	Ref. 102 ^{x)}
Si(1)	6(c)	0.5135(1)	0.5013(6)	0.5095(9)	0.5695(6)
Si(2)	6(c)	0.1682(1)	0.1673(5)	0.1675(8)	0.1680(7)
N(1)	6(c)	0.6075(3)	0.5936(28)	0.614(2)	0.6801(20)
N(2)	6(c)	0.3192(3)	0.3103(23)	0.321(2)	0.3876(20)
N(3)	2(b)	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667
N(4)	2(a)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

z - Parameter

Atom	Position	Ref. 37	Ref. 23	Ref. 89 ^{x)}	Ref. 102 ^{x)}
Si(1)	6(c)	0.6558(2)	0.6462(12)	0.656(4)	0.6585(9) -1/
Si(2)	6(c)	0.4509	0.4509	0.451(4)	0.4509(9)
N(1)	6(c)	0.4320(5)	0.4001(28)	0.427(4)	0.4348(32) -1/
N(2)	6(c)	0.6962(5)	0.6701(36)	0.692(5)	0.7050(32) -1/
N(3)	2(b)	0.5926(10)	0.615(4)	0.608(5)	0.6020(36)
N(4)	2(a)	0.4503(12)	0.384(4)	0.458	0.4525(45)

x) Die Parameter dieser Strukturberechnungen wurden wieder so umgerechnet, daß ein direkter Vergleich der Werte möglich ist.

Die von den verschiedenen Autoren ermittelten Werte weichen zum Teil erheblich voneinander ab; in vielen Fällen sind die Abweichungen größer als die angegebenen Fehlergrenzen. Für die eigenen Rechnungen wurden zunächst die von Kato (37) angegebenen Atomparameter eingesetzt. Damit ergaben sich bei Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren Richtigkeitsquotienten von

$$R = R_W = 31.03 \%$$

$$R_G = R_M = 30.88 \%$$

Daher wurden diese Parameter weiter verfeinert. Schließlich wurden die Lageparameter fixiert und die isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Hierbei sank der R-Wert auf

$$R = R_W = 8.12 \%$$

$$R_G = R_M = 11.76 \%$$

Schließlich wurden die anisotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus wurden die Richtigkeitsquotienten

$$R = R_W = 8.04 \%$$

$$R_G = R_M = 11.21 \%$$

erhalten. Die anisotrope Verfeinerung brachte also gegenüber der isotropen Verfeinerung keine wesentliche Verbesserung mehr.

Die zugehörigen Atomparameter sind in der Tabelle 43 zusammengestellt.

Tabelle 43

Atomparameter in α -Siliciumnitrid (eigene Untersuchung)

Atom	Position	x/a	y/b	z/c
Si(1)	6(c)	0.0826(4)	0.5125(4)	0.6573
Si(2)	6(c)	0.2534(4)	0.1678(4)	0.4509(7)
N(1)	6(c)	0.6537(12)	0.6108(14)	0.4352(17)
N(2)	6(c)	0.3162(12)	0.3169(13)	0.7007(18)
N(3)	2(b)	0.3333	0.6667	0.5943(31)
N(4)	2(a)	0.0000	0.0000	0.4436(33)

Die Parameter der Atome Si (1) auf der Punktlage 6(c) stimmen im x-Wert innerhalb der eigenen Fehlergrenzen mit den Werten von Kato (37) und Kohatsu (102) überein; die Werte von Wild (23) und Marchand (89) liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen. Der entsprechende y-Wert weicht von den y-Werten aller früheren Arbeiten ab, das gleiche gilt für den z-Parameter, doch sind hier die Abweichungen geringer.

Ähnliches gilt für die Parameter der Atome Si (2) der allgemeinen Lage 6(c). Der x-Parameter stimmt mit dem von Kohatsu (102) gefundenen überein, die von anderen Autoren gefundenen Parameter liegen deutlich außerhalb der eigenen Fehlergrenzen. Der zugehörige y-Parameter stimmt innerhalb der Fehlergrenze dagegen mit allen früher berichteten überein, ebenso wie der z-Parameter.

Große Abweichungen findet man bei den Atomen N(1) der Lage 6(c). Der x-Parameter stimmt nur mit dem von Kato (37) erhaltenen überein, beim y-Parameter gilt auch dies nicht mehr, er ist nur annähernd identisch mit dem von Kohatsu (102).

Bei den Atomen N(2) findet man nurmehr eine Übereinstimmung mit dem x-Parameter von Kato (37) und dem y-Parameter von Marchand (89). Alle anderen Werte weichen zum Teil erheblich ab.

Bei den Atomen N(3) und N(4) der speziellen Lagen waren nur die z-Parameter frei. Von diesen stimmt nur der der Atome N(3) mit dem von Kato (37) überein, bei den Atomen N(4) findet man in der Literatur keinen entsprechenden Wert.

Tabelle 44 enthält die anisotropen Temperaturfaktoren.

Tabelle 44

Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome des α -Siliciumnitrids

Atom	Position	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	6(c)	0.0051(11)	0.0055(11)	0.0072(10)	-0.0001(10)	0.0000(10)	0.0015(10)
Si(2)	6(c)	0.0038(10)	0.0042(11)	0.0075(9)	-0.0003(9)	-0.0007(9)	0.0020(9)
N(1)	6(c)	0.0011(28)	0.0064(30)	0.0053(20)	-0.0001(26)	0.0006(25)	0.0004(24)
N(2)	6(c)	0.0009(29)	0.0047(30)	0.0188(38)	0.0036(30)	-0.0031(31)	0.0001(27)
N(3)	2(b)	0.0092(37)	0.0092(37)	0.0119(61)	0.0000	0.0000	0.0046(19)
N(4)	2(a)	0.0006(28)	0.0006(28)	0.0222(74)	0.0000	0.0000	0.0003(14)

Einzig die Temperaturfaktoren der Atome Si(1), Si(2) und - innerhalb einer gewissen Grenze - N(1) weisen die für ein phasenreines Siliciumnitrid erwartete Größenordnung auf. Bei den anderen Stickstofflagen sind die Beträge in z-Richtung deutlich größer; sie sind vergleichbar mit den bei β^1 -Sialonen gefundenen Werten. Im Gegensatz dazu sind die Beträge von U_{11} und U_{22} bei den Atomen N(2) und N(4) außerordentlich klein. Über die mögliche Bedeutung dieser Werte wird im Zusammenhang mit der Strukturbeschreibung näher eingegangen werden.

Da die Strukturberechnungen mit der idealen Stöchiometrie des Siliciumnitrids zu wenig befriedigend kleinen R-Werten führten, wurde in weiteren Untersuchungen dem analytisch bestimmten Gehalt an Sauerstoff und Aluminium Rechnung getragen. Dabei wurden einmal die Fremdatome statistisch verteilt, und zwar die Sauerstoffatome auf alle Stickstoff- und die Aluminiumatome auf alle Siliciumlagen. In einer weiteren Serie wurden die Fremdatome auf ausgezeichnete Lagen (Si(2), N(2) und N(4)) gesetzt. Diese Lagen fallen dadurch auf, daß die Stickstoffatome planar von Siliciumatomen umgeben sind. In einer weiteren Serie wurden schließlich die Fremdatome auf die Lagen Si(1), N(1) und N(3) verteilt. Diese Lagen enthalten stumpf-pyramidal koordinierten Stickstoff. Die erhaltenen Richtigkeitsquotienten sind in der Tabelle (45) mit den für die ideale Stöchiometrie von Si_3N_4 erhaltenen verglichen.

Tabelle 45

Richtigkeitsquotienten von Strukturberechnungen der α -Phase, in denen Fremdionen berücksichtigt waren.

Art der Verteilung der Fremdionen	$R = R_W$ (%)	$R_G = R_M$ (%)
alle Plätze	8.15	11.15
Si(2), N(2), N(4)	10.84	12.92
Si(1), N(1), N(3)	8.20	11.13
Reines Si_3N_4	8.04	11.21

In keinem Falle ist eine signifikante Verbesserung der Werte gegenüber denen reines Siliciumnitrids eingetreten, die zweite Serie mit einer nichtstatistischen Verteilung hatte sogar schlechtere Werte ergeben.

Die Atomparameter hatten sich bei den verschiedenen Arten der Berücksichtigung der Fremdatome ebenfalls nicht gravierend verändert. Dagegen war ein deutlicher Einfluß bei den anisotropen Temperaturfaktoren festzustellen. Sie sind in allen Fällen ausgeglichener geworden. Zwar treten immer sehr große Werte insbesondere für U_{33} auf, doch fallen diese nicht mehr so sehr ins Gewicht, da die Werte U_{11} und U_{22} nicht mehr so extrem klein sind.

Beschreibung der Struktur

Trotz der Unterschiede in den Atomparametern, die außerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegen, führen alle Strukturuntersuchungen zum gleichen Modell.

Im Gegensatz zum β -Siliciumnitrid weist das α -Siliciumnitrid keine parallel zur c-Achse verlaufenden Kanäle mehr auf. In der Nahordnung ist es jedoch mit diesem vergleichbar.

Die Siliciumatome sind wieder tetraedrisch von vier Stickstoffatomen auf allgemeinen und speziellen Lagen, die Stickstoffatome wiederum annähernd planar von drei Siliciumatomen umgeben. Die Siliciumatome der Lage (1) sind nur von Stickstoffatomen der Lagen (1), (2) und (3) umgeben, die anderen Siliciumatome von den Stickstoffatomen der allgemeinen Lagen und denen der speziellen Lage (4). Die Bindungslängen sind in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46

Bindungsabstände im α -Siliciumnitrid
(Bindungsabstände in Å)

Si(1) - N(1)	1.785	N(1) - N(1)	2.887
	1.724	N(1) - N(2)	2.815
Si(1) - N(3)	1.742		2.903
Si(2) - N(1)	1.748		2.874
Si(2) - N(4)	1.739		2.779
Si(1) - N(2)	1.760	N(1) - N(3)	2.897
Si(2) - N(2)	1.733	N(1) - N(4)	2.873
	1.734	N(2) - N(2)	2.823
Si(1) - Si(1)	3.035	N(2) - N(3)	2.727
	2.855	N(2) - N(4)	2.861
Si(1) - Si(2)	2.932		2.821
	2.964		
	2.981		
Si(2) - Si(2)	3.050		

Die Bindungsabstände, die sich aus den eigenen Strukturuntersuchungen ergaben, liegen zwischen 1.724 und 1.785 Å. Mit Ausnahme der Arbeit von Wild (23), der die Struktur auf der Grundlage eines Oxynitrids berechnete, ergaben sich auch bei früheren Strukturuntersuchungen vergleichbare Abstände (siehe Tabelle 47).

Tabelle 47

Silicium-Stickstoff-Abstände im α -Siliciumnitrid:
Literaturübersicht.

Referat	Si-N-Abstand (Å)
37	1.71 - 1.76
89	1.71 - 1.78
102	1.70 - 1.77
23	1.57 - 1.90
eigene Arbeit	1.72 - 1.78

Auffallend ist, daß die Silicium-Stickstoff-Abstände um die Atome Si(2) nur sehr wenig streuen (1.733 bis 1.748 Å). Diese Werte stimmen auch sehr gut mit den bei β -Siliciumnitrid gefundenen (1.734 bis 1.740 Å) überein. Die von den Atomen Si(1) ausgehenden Bindungen überstreichen dagegen einen größeren Bereich mit den Werten zwischen 1.724 und 1.785 Å.

In der Tabelle 48 sind die Bindungswinkel um die Atome des α -Siliciumnitrids zusammengestellt.

Tabelle 48

Bindungswinkel im α -Siliciumnitrid
(Bindungswinkel in °)

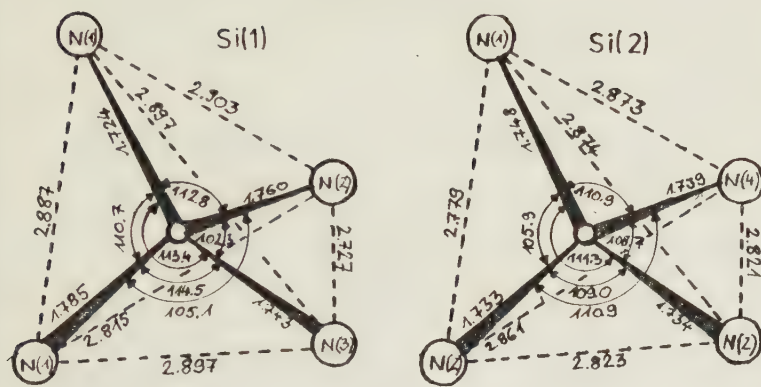
N(1) - Si(1) - N(1)	110.7
N(1) - Si(1) - N(2)	105.1
	112.8
N(1) - Si(1) - N(3)	113.4
	114.5
N(2) - Si(1) - N(3)	102.3
N(1) - Si(2) - N(2)	105.9
	111.3
N(1) - Si(2) - N(4)	110.9
N(2) - Si(2) - N(2)	109.0
N(2) - Si(2) - N(4)	108.7
	110.9
Si(1) - N(1) - Si(1)	119.7
Si(1) - N(1) - Si(2)	112.2
	127.9
Si(1) - N(3) - Si(1)	115.9
Si(2) - N(2) - Si(2)	123.2
Si(1) - N(2) - Si(2)	123.2
Si(1) - N(2) - Si(2)	116.0
	117.2
Si(2) - N(4) - Si(2)	119.9

Während in der β -Phase die Tetraederwinkel von 106.5° bis 113.8° reichen, also maximal um 4.4° vom idealen Tetraederwinkel abweichen, findet man in der α -Phase für die Tetraederwinkel um die Atome Si(1) Werte zwischen 102.3° und 114.5° , für die Winkel um Si(2) 105.9° bis 111.3° (vgl. Abbildung 30). Die maximalen Abweichungen vom Idealwert betragen im ersten Fall 7.1° , im zweiten Fall jedoch nur 3.5° . Wie sich auch schon aus der Betrachtung der Bindungslängen ergab, scheint die Umgebung der Atome Si(2) sehr ähnlich der Umgebung der Siliciumatome im β -Siliciumnitrid zu sein.

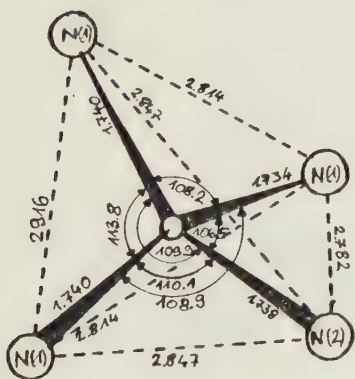
Zum Vergleich kann - innerhalb einer gewissen Fehlergrenze - auch das β' -Sialon herangezogen werden. Dort sind die Bindungslängen gegenüber reinem Siliciumnitrid vergrößert. Der direkte numerische Vergleich mit den Bindungslängen in den $(\text{Si/Al})(\text{N/O})_4$ -Tetraedern ist allerdings problematisch, da hier über Silicium-Sauerstoff-, Silicium-Stickstoff-, Aluminium-Stickstoff- und Aluminium-Sauerstoff-Abstände gemittelt ist.

In der Abbildung 30 sind die SiX_4 -Tetraeder von α -Siliciumnitrid, β -Siliciumnitrid und β' -Sialon miteinander verglichen. Die Tetraeder sind so gegeneinander gedreht, daß die Gemeinsamkeiten möglichst deutlich heraustreten.

α - Si_3N_4



β - Si_3N_4



β' -Sialon

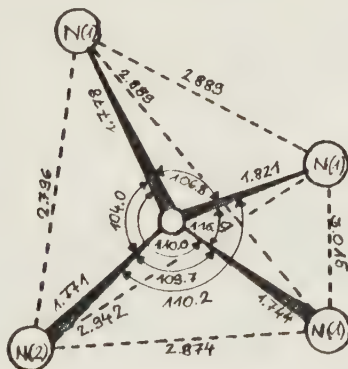


Abbildung 30

Koordinationspolyeder um die Siliciumatome in α -Siliciumnitrid, β -Siliciumnitrid und β' -Sialon.

Hinweise auf das Ausmaß der Verzerrung kann die Betrachtung gegenüberliegender Tetraederwinkel geben. Die in den verschiedenen Phasen hierfür gefundenen Werte sind in der Tabelle 49 zusammengestellt.

Tabelle 49

Gegenüberliegende Tetraederwinkel in den verschiedenen Siliciumnitridphasen

			Δ
α -Siliciumnitrid	Si(1)	102.3° - 110.7°	8.4°
		105.1° - 113.3°	8.2°
		112.8° - 114.5°	1.7°
	Si(2)	105.3° - 106.7°	1.8°
		109.0° - 110.9°	1.9°
		110.9° - 111.3°	0.4°
β -Siliciumnitrid		106.5° - 113.8°	7.3°
		108.0° - 109.9°	1.9°
		108.2° - 110.1°	1.9°
β -Sialon		104.0° - 115.5°	11.5°
		106.8° - 109.7°	2.9°
		110.0° - 110.2°	0.2°

Es erweist sich, daß die Tetraeder um die Atome Si(2) der α -Phase am wenigsten verzerrt sind, gefolgt von den SiN_4 -Tetraedern der β -Phase, die auch von den Bindungslängen her einander ähnlich sind. Die größten Abweichungen findet man verständlicherweise bei den Koordinationspolyedern des β -Sialons.

Die Koordinationspolyeder um die Stickstoffatome im α -Siliciumnitrid und β -Siliciumnitrid unterscheiden sich deutlich. Während beim β -Siliciumnitrid - und auch beim β -Sialon - alle Stickstoffatome in einer Dreiecksebene liegen, ist in der α -Modifikation nur die Hälfte der Stickstoffatome planar umgeben, die andere Hälfte bildet stumpfe Pyramiden. Die vier verschiedenen NSi_3 -Polyeder (2 planare, 2 stumpf-pyramidale) sind in der Abbildung 31 in ihren Bindungslängen und Bindungswinkeln miteinander verglichen.

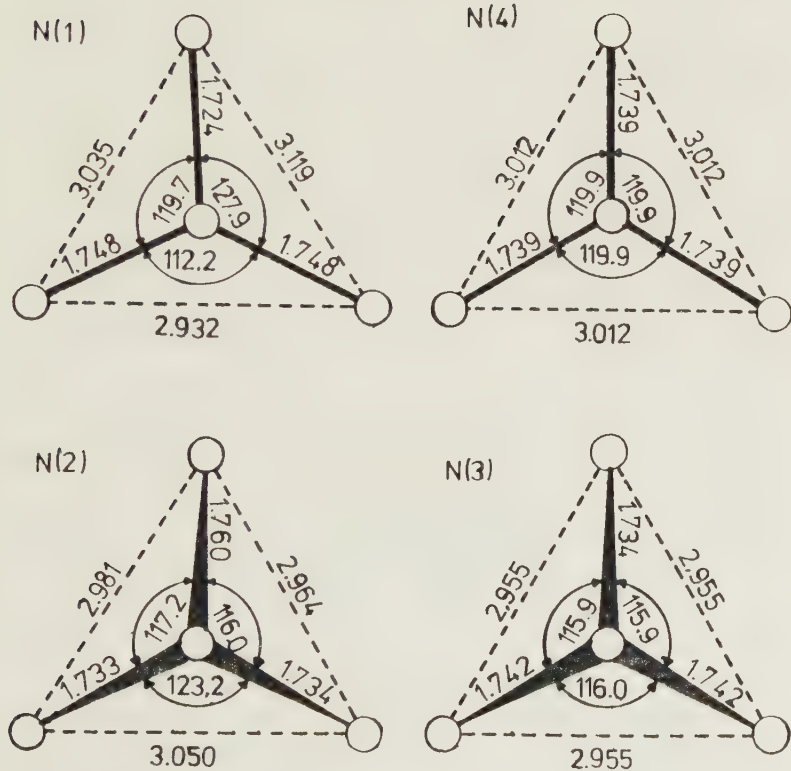


Abbildung 31

Vergleich der Koordination der Stickstoffatome im α -Siliciumnitrid

Das Ausmaß der pyramidalen Verzerrung, bzw. der planaren Koordination ist aus der Winkelsumme um die Stickstoffatome in Tabelle 50 erkennbar. Zum Vergleich sind aus den - soweit vorhandenen - Literaturwerten berechnete Winkelsummen gegenübergestellt.

Tabelle 50

Summe der Bindungswinkel um Stickstoffatome in der α -Phase

Atom	diese Arbeit	Lit. 37	Lit. 89
N(1)	359.8°	359.9°	keine Angabe
N(2)	356.4°	357.3°	355.2°
N(3)	347.9°	348.0°	351.9°
N(4)	359.8°	360.0°	keine Angabe

Für N(1) und N(4) ergeben sich übereinstimmend mit den Arbeiten von Kato (37) - innerhalb der Fehlergrenzen 360°, N(2) weicht nur wenig davon ab (356.4°). Nur N(3) zeigt mit einer Winkelsumme von 347.9° (Kato: 348.0°) stärker pyramidalen Bau. Die Auslenkungen der Stickstoffatome aus der Ebene der sie umgebenden Siliciumatome berechnet sich für N(2) zu 0.192 Å, für N(3) zu 0.356 Å.

Von den beiden planaren NSi_3 -Polyedern sind die um N(4) besonders regelmäßig. Die drei Winkel sind innerhalb der Fehlergrenze gleich, ebenso die drei Bindungslängen. Die planaren Polyeder um N(1) haben im Gegensatz dazu drei unterschiedliche Winkel, nur einer davon entspricht innerhalb der Fehlergrenze 120°. Alle drei Stickstoff-Silicium-Bindungslängen sind leicht verschieden.

Auch die beiden unterschiedlichen stumpf-pyramidalen NSi_3 -Gruppen unterscheiden sich deutlich. Die Polyeder um N(3) sind sehr regelmäßig: alle drei Bindungslängen und Bindungswinkel sind gleich. In den Polyedern um N(2) sind die Pyramiden stärker verzerrt. Mit grober Näherung kann man zwei annähernd gleiche und einen wesentlich

größeren Valenzwinkel erkennen. Dementsprechend sind auch zwei Bindungslängen annähernd gleich. Eine dritte ist wesentlich länger.

Überraschenderweise sind die anisotropen Temperaturfaktoren der Stickstoffatome senkrecht zum Si_3 -Dreieck in den planaren NSi_3 -Gruppen wesentlich größer als in den pyramidalen Baueinheiten. Nach einer vereinfachten Betrachtung entspricht der U_{33} -Wert einer maximalen Auslenkung von $0.12 \text{ \AA}$ bei N(4). Man könnte daher spekulieren, daß die scheinbar größere Auslenkung der symmetrischen Einheiten nur Ausdruck eines Durchschwingens ist oder einer statistischen Einfrierung des Durchschwingens entspricht. Zur Entscheidung hierüber sind aber noch weitere Versuche nötig. Die Problematik ist in der Abbildung 32 dargestellt.

Temperaturschwingung



Durchschwingen des Stickstoffatoms

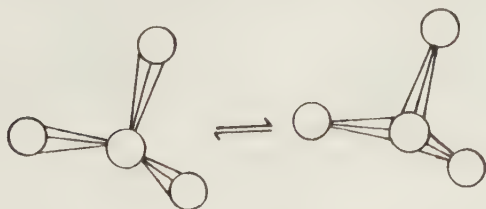


Abbildung 32

Temperaturschwingungen oder Konformationsgleichgewicht einer planaren NSi_3 -Gruppe im α -Siliciumnitrid

Verglichen hiermit findet man im β -Siliciumnitrid und im β' -Sialon nur planar koordinierte NSi_3 -Gruppen (Abbildung 33).

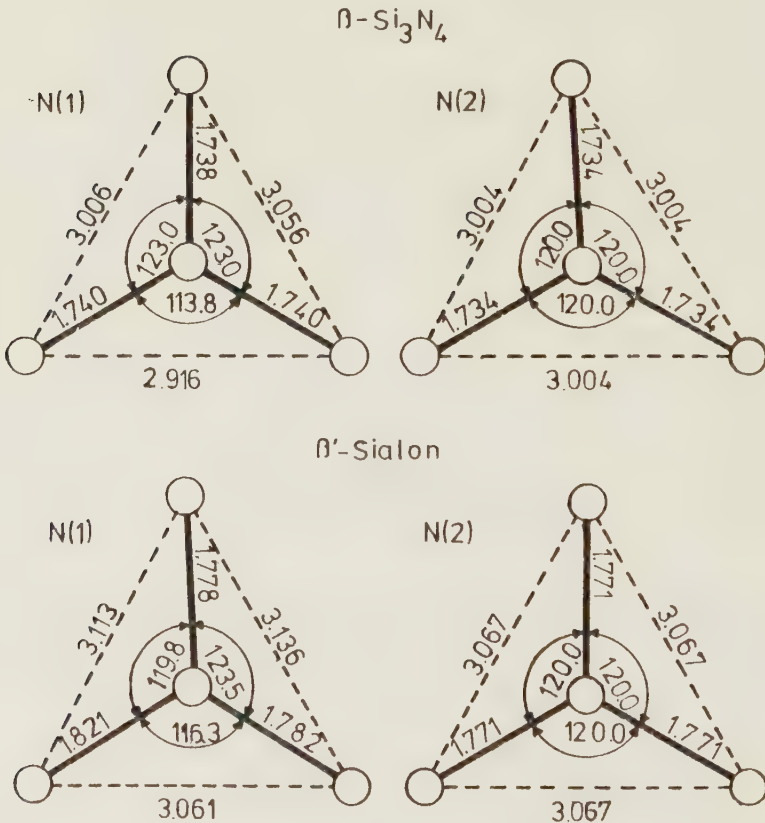


Abbildung 33

Koordinationspolyeder um die Stickstoffatome im β -Siliciumnitrid und β -Sialon

Während im β -Siliciumnitrid die Polyeder um N(1) zwei gleiche und einen davon verschiedenen Winkel aufweisen, sind beim β -Sialon alle Winkel um die Atome N(1) verschieden. Innerhalb der Fehlergrenze entspricht nur ein Winkel dem Idealwinkel von 120° .

Die Koordinationspolyeder um die Atome der zweizähligen Lagen sind symmetrisch gebaut, wie es - zumindest teilweise - aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe verlangt wird.

Vergleicht man die z-Parameter der Atomlagen Si(2), N(1) und N(4) des α -Siliciumnitrids, ergibt sich, daß diese Atomsorten in etwa auf gleicher Höhe liegen. Dies führt dazu, daß senkrecht zur c-Achse Ebenen planar koordinierter und Ebenen stumpf-pyramidal koordinierter Stickstoffatome abwechseln. Die freien Kanäle der β -Phase in Richtung der c-Achse fehlen dagegen. Daraus resultiert aber keine Dichteerhöhung, was auf den ersten Blick verwundern könnte. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die aufeinanderfolgenden Silicium-Stickstoff-Schichten senkrecht zur c-Achse gegeneinander derart verschoben sind, daß keine zusammenhängenden Kanäle entstehen (Abbildung 34). Gleichwohl enthält aber noch jede Schicht den auf sie entfallenden Kanalanteil, nun allerdings in Form abgeschlossener Hohlräume. Man könnte sich vorstellen, daß in diesen und an den Rand Fremdatome getrappt sind.

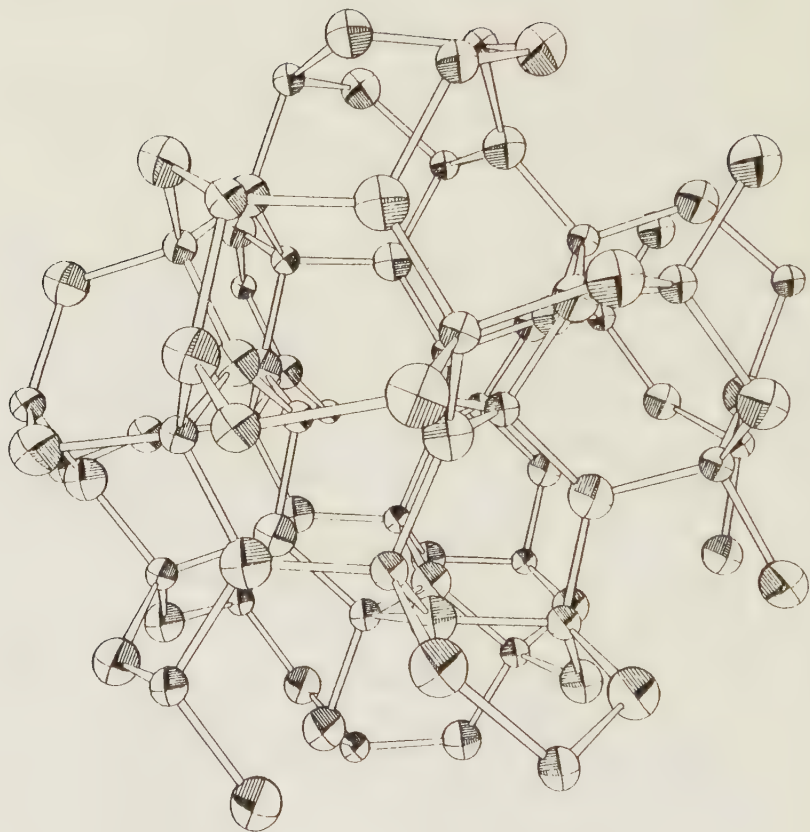


Abbildung 34

Ausschnitt aus dem α -Siliciumnitrid: Blickrichtung parallel zur c-Achse.

Im Detail läßt sich die Struktur der α -Phase am einfachsten durch die Stapelung der verschiedenen Tetraederschichten beschreiben:

α -Siliciumnitrid unterscheidet sich von der β -Phase nur durch die Anordnung parallel zur a-b-Ebene liegender Tetraederschichten übereinander (Abbildung 35). In der β -Phase sind diese Schichten direkt übereinander angeordnet - Schichtfolge ABABA... -, in der α -Phase sind sie derart gegeneinander versetzt, daß AA'BB'AA'BB'A... entsteht. Zwischen den Schichten A und B der α - und der β -Phase besteht hierbei eine große strukturelle Ähnlichkeit, wie sie schon eingehend diskutiert wurde. Die Schichten der α -Phase sind in der Abbildung 35 a) und 35 b) gezeichnet. Zur c-Achse senkrecht angeordnete, planare NSi_3 -Einheiten sind in den Abbildung durch Schraffur hervorgehoben.

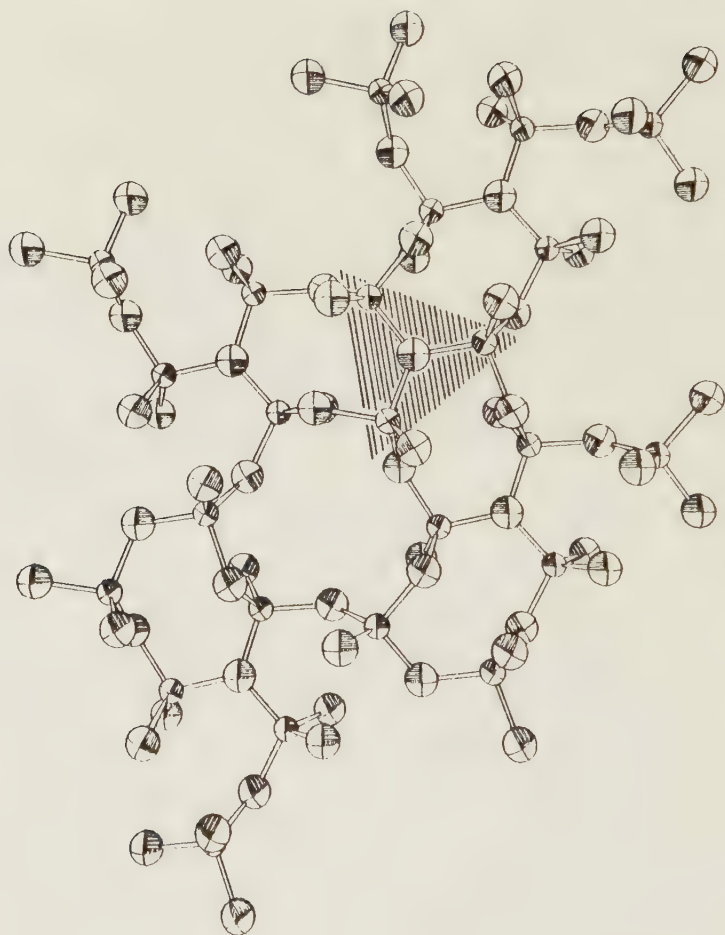


Abbildung 35 a)

AA'-Schicht in α -Siliciumnitrid: Schichten senkrecht
zur c-Achse

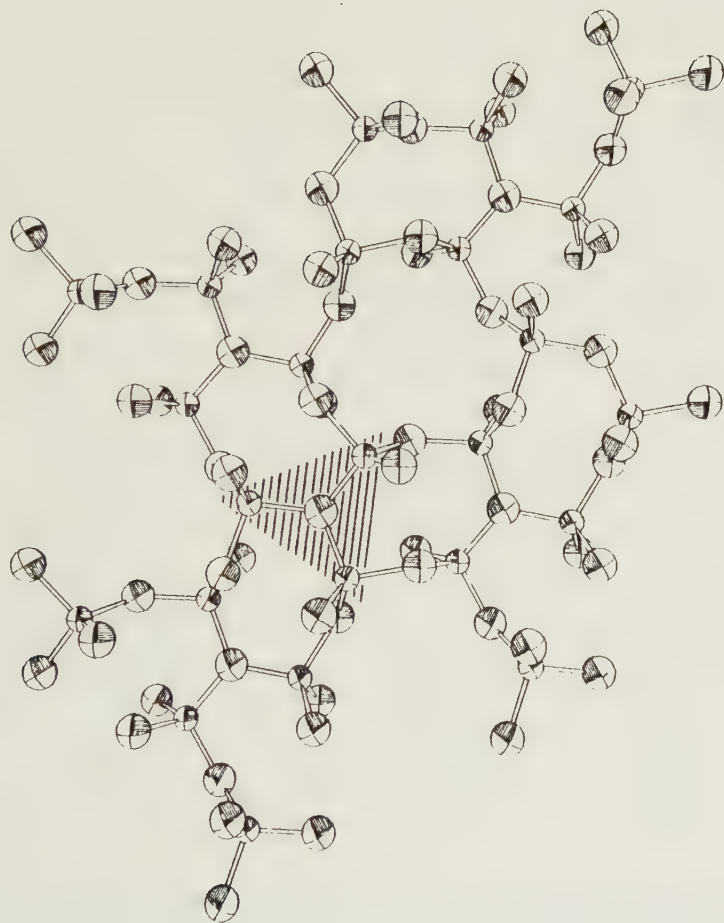


Abbildung 35 b)

BB'-Schicht in α -Siliciumnitrid: Schichten senkrecht
zur c-Achse

Diese andere Schichtfolge erniedrigt die Symmetrie der α -Phase im Vergleich zur β -Phase, sodaß sie zwar noch trigonal wie der Phenakit, jedoch in der Raumgruppe $P31c - C_{3v}^4$ kristallisiert. Im Gegensatz zur β -Phase enthält die Elementarzelle der α -Phase vier Formeleinheiten. Zum besseren Vergleich sind die kristallographischen Daten der Siliciumnitridphasen und des Phenakits in Tabelle 51 nebeneinandergestellt.

Tabelle 51

Vergleich der kristallographischen Daten von α -Siliciumnitrid, β -Siliciumnitrid und Phenakit Be_2SiO_4

	$\alpha-Si_3N_4$	$\beta-Si_3N_4$	Be_2SiO_4
Kristallsymmetrie	Trigonal	Hexagonal	Trigonal
Raumgruppe	$P31c-C_{3v}^4$	$P6_3/m$	$R\bar{3} - C_{3i}^2$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	2	18
a-Achse ($\text{\AA}$)	7.788(3)	7.616(3)	$7.201\sqrt{3}$
c-Achse ($\text{\AA}$)	$2 \times 2.8225 = 5.645(2)$	$2.916(3)$	$3 \times 2.751 = 8.253$
$V_{Ez} (\text{\AA}^3)$	$2 \times 148.25 = 296.5$	146.5	$9 \times 123.5 = 1111.6$
$d_{r\ddot{o}} (\text{g/cm}^3)$	3.14	3.18	2.96

Vergleich der Silicium-Stickstoff-Bindungslängen mit denen anderer Silicium-Stickstoff-haltiger Verbindungen.

Über Stickstoff-haltige Silicium-Verbindungen hat sich in den letzten Jahren durch Strukturuntersuchungen umfangreiches experimentelles Material mit Silicium-Stickstoff-Bindungslängen angesammelt. Es erschien zweckmässig, die eigenen Werte damit zu vergleichen.

In Tabelle 52 sind entsprechende Werte zusammengestellt. Dabei wurden die Bindungslängen weitgehend nach ihrer Größe und weniger nach chemischen Gesichtspunkten geordnet.

Tabelle 52

Silicium-Stickstoff-Bindungslängen in Å

Verbindung	Abstand (Å)	Lit.
Bis(dioxan)Kalium-bis(trimethylsilyl)amid	1.64	124
Bis(trimethylsilyl)amido-bis(triphenylphosphin)Nickel(I)	1.70	125
Bis(trimethylsilyl)amido-bis(triphenylphosphin)Cobalt(II)	1.711 1.710	125
1,3,5',7'-Tetramethyl-1',3',5,7-Tetraphenylcyclo-1,3,5,7-Tetrasilol-2,6-Diaza-4,8-Dioxan	1.71	133
Ni(C ₆ H ₁₇ N ₅ S ₄ Si ₂)	1.710 1.782	134
Tetramethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)cyclo-disilazan	1.719	123
Disilylamin	1.724	122
Disilazan	1.725	126
Bis(di(trimethylsilyl)amino)Beryllium	1.726	120
Tetrasilylhydrazin	1.731	127
Tris(bis(trimethylsilyl)amido)Eisen(III)	1.731	129
Di(trimethylsilyl)amin	1.735	122
Co(C ₄ H ₁₂ N ₄ S ₄ OSi ₂)	1.736 1.793	134
N-Difluoroboryl-Disilazan	1.737	122
Trisilylamin	1.738	121
Triphenylsilylazid	1.74	128
Trimethylsilylisocyanat	1.76	130
Trimethylsilylisothiocyanat	1.78	130
Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen	1.780	131
Bis(trimethylsilyl)diimin	1.808	132
YSiON	1.74	47
LiSi ₂ N ₃	1.750	65

BeSiN ₂	1.755	63
MnSiN ₂	1.845	66
MgSiN ₂	1.873	64
Li ₅ SiN ₃	1.91	101
Si ₂ N ₂ O	1.692	41
	1.716	
	1.750	
α-Siliciumnitrid	1.724	eigene
	1.733	Arbeit
	1.734	
	1.739	
	1.743	
	1.748	
	1.760	
	1.785	
β-Siliciumnitrid	1.734	eigene
	1.738	Arbeit
	1.740	

Die Tabelle zeigt, daß die experimentellen Werte einen sehr weiten Bereich überstreichen. Die kürzeste und die längste Bindungslänge unterscheiden sich um 0.23 Å (= 14 %, bezogen auf den kürzesten Abstand).

In der Abbildung 36 ist die relative Häufigkeit der verschiedenen Bindungslängen aufgetragen. Kurve a) enthält die Werte für alle in der Tabelle 52 aufgeführten Verbindungen. In der Kurve b) sind alle Silicium-Stickstoff-Abstände weggelassen, deren Bestimmung mit geringerer Genauigkeit vorgenommen wurde oder bei denen der Stickstoff an vier Nachbarn gebunden ist, also formal einen Ammonium-Stickstoff darstellt. In der Kurve c) schließlich sind die Werte für die Siliciumnitridphasen allein dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen theoretische Silicium-Stickstoff-Bindungslängen für eine ideale Ionenbindung, eine kovalente Einfachbindung mit den tetraedrischen Standardradien und eine kovalente Einfachbindung unter Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur (103), die den unterschiedlichen Elektro-negativitäten Rechnung trägt.

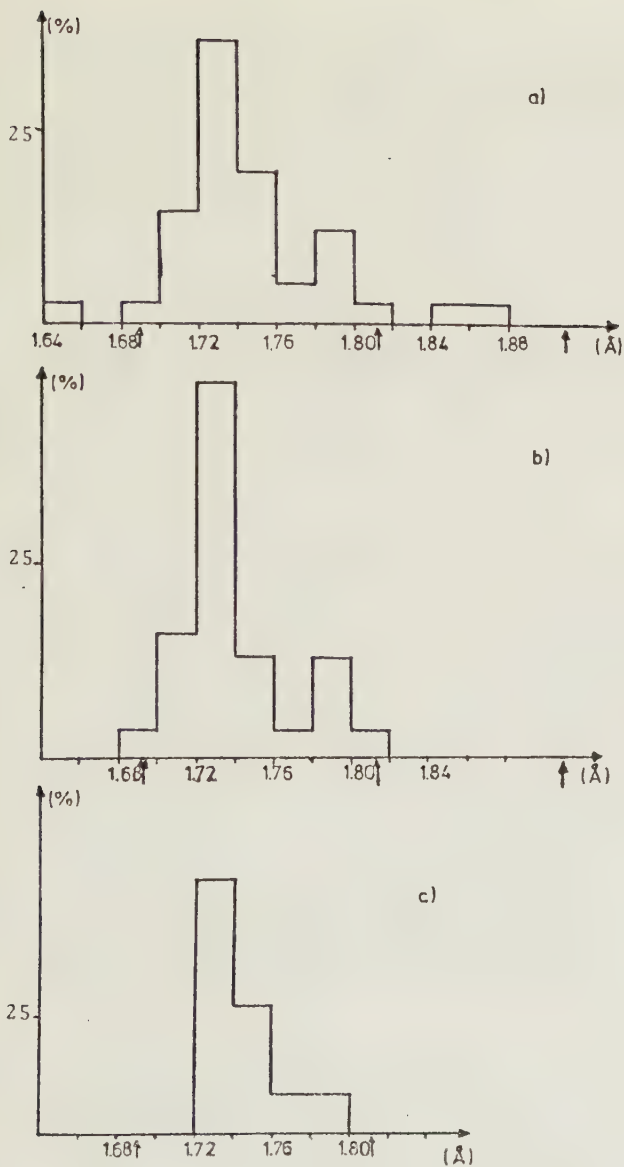


Abbildung 36

Relative Häufigkeit bisher beobachteter Si-N-Bindungs-
längen

Die Graphik zeigt deutlich, daß die häufigste Bindungslänge Werte zwischen 1.72 und 1.74 Å besitzt. Dies gilt für alle drei Kurven. Daneben findet sich aber noch ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Maximum für Bindungslängen im Bereich zwischen 1.78 und 1.80 Å, das auch dann auftritt, wenn man unsichere und für tetraedrisch koordinierten Stickstoff gemessene Werte wegläßt. Die außerhalb des Bereiches von 1.68 und 1.82 Å liegenden Werte sind sicherlich nicht repräsentativ für Silicium-Stickstoff-Bindungslängen. Die oberhalb dieses Bereiches liegenden Werte wurden für tetraedrisch koordinierten Stickstoff gefunden, bei der unterhalb dieses Bereiches gefundenen Bindungslänge handelt es sich dagegen um eine Molekülverbindung mit einem stark elektropositiven Element.

Mit den Literaturwerten der Ionenradien von Silicium (+IV) und Stickstoff (-III) (104) ergäbe sich eine Bindungslänge von 1.69 Å. Nimmt man dagegen die kovalenten Tetraederradien, ergäbe sich eine Bindungslänge von 1.91 Å. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Silicium und Stickstoff (103), gelangt man zu 1.81 Å. Die gefundenen Silicium-Stickstoff-Abstände liegen jedoch genau zwischen diesen Werten, der größere Teil näher bei dem aus Ionenradien errechneten Wert, während ein kleinerer Teil eher dem aus kovalenten und korrigierten Radien errechneten benachbart ist. Daraus darf man aber nicht zwingend folgern, daß in allen Fällen eine Mischung aus beiden Bindungsarten auftreten muß, wobei Bindungen mit größerem Ionencharakter bevorzugt sein sollten.

Die Verkürzung muß auch eintreten, wenn ein merklicher $p\pi-d\pi$ -Doppelbindungsanteil vorliegt. Für ihn spricht, daß die Koordinationspolyeder um den dreibindigen Stickstoff meist sehr flache Pyramiden oder planare Dreiecke sind. Ein solcher Doppelbindungsanteil wurde bereits von Jennings (118) und Morgan (119) für das Siliciumnitrid diskutiert. Dabei hatten diese Autoren

aufgrund der früheren Strukturbestimmungen noch angenommen, daß alle Stickstoffatome des α -Siliciumnitrids ψ -tetraedrisch von Silicium umgeben wären. Um auch hier die Verkürzung des Atomabstandes durch einen Doppelbindungsanteil deuten zu können, hatten sie eine Wechselwirkung zwischen dem d_{z^2} -Orbital des Siliciums und den p-Orbitalen des Stickstoffs postuliert.

Die eigene Strukturbestimmung hat gezeigt, daß im α -Siliciumnitrid die Hälfte aller Stickstoffatome streng planare Baueinheiten und die andere Hälfte außerordentlich flache ψ -Tetraeder bildet. Für einen Doppelbindungsanteil muß man daher keine besonderen Annahmen mehr machen.

Die Silicium-Stickstoff-Abstände in den Verbindungen $MnSiN_2$ und $MgSiN_2$ sind besonders lang (1.873 Å, 1.845 Å), zum Teil länger als die Summe der tetraedrischen, korrigierten Standardradien (1.81 Å). Die Abstandvergrößerung wird hier wahrscheinlich durch die Atome Magnesium und Mangan verursacht. Diese haben sicher teilweise Kationencharakter. Dadurch müssen die Stickstoffatome mehr Nitridcharakter erhalten. Die Abstoßung der Nitridionen in den SiN_4 -Tetraedern könnte dann die größeren Bindungslängen erklären. Ganz widerspruchsfrei ist diese Deutung aber nicht. Sie würde nämlich erfordern, daß die Silicium-Stickstoff-Bindungslänge umso größer wird, je höher die negative Ladung am Stickstoff ist, und diese sollte wiederum umso größer sein, je größer die Donorstärke des Metalls ist. Man würde also eine Reihenfolge $Li > Mg > Mn \sim Be$ erwarten. Die Bindungslängen sinken aber in der Reihe: $Mg > Mn > Be \sim Li$.

Im Zusammenhang mit Spekulationen über die Ursachen für diese großen Bindungslängen muß man natürlich danach fragen, wie gesichert die aufgeführten Werte sind. Die Angabe der Bindungslänge im Berylliumsiliciumnitrid beruht auf einer Strukturuntersuchung an einem verzwillingten Einkristall, während die Angaben der Bindungs-

längen in anderen ternären Nitriden sich auf Untersuchungen an Pulverpräparaten stützten. Die Strukturberechnung am Einkristall erscheint noch am ehesten gesicherte Werte zu ergeben, auch wenn nur ein R-Wert von 11 % über 229 Reflexe erhalten wurde; während z.B. für das Magnesiumsiliciumnitrid ein R-Wert von 8.5 % für nur 25 Reflexe resultierte.

Vergrößerung der Bindungslängen bei β' -Sialonen

Bezogen auf die theoretischen Werte der kovalenten Einfachbindungen sind in den reinen Siliciumnitridphasen die Silicium-Stickstoffbindungsabstände verkürzt. Im Gegensatz dazu sind sie bei den Sialonen teilweise vergrößert.

Dies dürfte teilweise auf die Nichtstöchiometrie zurückzuführen sein. Leerstellen im Kationenteilgitter sowie Anionen auf Zwischengitterplätzen müssen aus elektrostatischen Gründen das Gitter aufweiten. Wesentlich erscheint aber auch der Einbau der größeren Fremdatome Aluminium anstelle von Silicium.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den in der vorliegenden Arbeit eingehend untersuchten Einkristall. Vergleicht man dessen Gitterkonstanten mit den kleinsten Literaturwerten für β -Siliciumnitrid, ergibt sich eine Aufweitung von 0.126 Å für die a-Achse und von 0.104 Å für die c-Achse. In Richtung der Diagonalen (110) entspricht dies einer Längendifferenz von 0.22 Å oder 1.67 %.

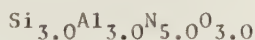
Die Länge der Diagonalen ist durch die Abmessungen von vier Tetraedern bestimmt, wobei je eine Silicium-Stickstoff-Bindung im Tetraeder parallel zu dieser Diagonalen, und eine Bindung unter einem bestimmten Winkel zu ihr liegt.

Der Einfluß des Ersatzes von Silicium durch Aluminium soll am Beispiel eines Tetraeders genauer untersucht werden. Um die Bindungsaufweitung abzuschätzen, kann man sich auf die Differenz der Tetraederradien von Silicium und Aluminium beschränken. Diese beträgt mit den Werten für Silicium (1.17 Å) und für Aluminium (1.26 Å) (105) 0.09 Å. Für die Berechnung wurde ein der eigenen Strukturuntersuchung entnommener Bindungswinkel von 104.0° eingesetzt.

Die Verlängerung l_a der Diagonalen im Bereich eines Tetraeders ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} l_a &= 0.09 + 0.09 \cos (180.0^\circ - 104.0^\circ) \\ &= 0.11 \text{ (Å)} \end{aligned}$$

Wenn im β -Sialonkristall die Verlängerung der Diagonale um 0.22 Å allein auf den Ersatz von Silicium durch Aluminium zurückzuführen ist, muß entlang der Diagonalen in zwei oder vier der sechs Tetraeder Silicium durch Aluminium ersetzt worden sein. Dies deckt sich gut mit der aus der Strukturberechnung ermittelten Formel



Die Länge der c-Achse wird durch die Länge einer Tetraederkante, also durch einen Stickstoff-Stickstoff-Abstand bestimmt. Nimmt der Tetraederradius des Zentralatoms um 0.09 Å zu, verlängert sich die Tetraederkante um

$$\begin{aligned} l_c &= \sqrt{0.09^2 + 0.09^2 - 2 \cdot 0.09^2 \cos 115.5^\circ} \\ &= 0.15 \text{ (Å)} \end{aligned}$$

Der experimentell beobachtete Wert ist 0.104 Å.

Literaturverzeichnis

- 1) H.Deville, F.Wöhler Liebigs Annalen der Chemie
110, 248 (1859)
- 2) P. Schützenberger, H.Colson C.R.Acad.Sc. 92, 1508 (1818)
- 3) L. Weiss, T.Engelhardt Z.anorg.allg.Chemie 65,
38 (1910)
- 4) M.Blix, W.Wirbelhauer Ber.dtsch.chem.Ges. 36,4220
(1909)
- 5) A.F.McLean ASME Publication (1970)
- 6) W.A.Sanders, H.B.Probst SAE(Tech.papers) 1974
No. 740240
- 7) D.J.Godfrey SAE(Tech.papers) 1974
No. 740238
- 8) C.G.Nessler SAE(Tech.papers) 1974
No. 740235
- 9) K.Komeya, F.Noda SAE(Tech.papers) 1974
No. 740237
- 10) L.H.Rovner, G.R.Hopkins Nucl.Tech. 29, 274 (1976)
- 11) R.P.Felten Sprechsaal Keram., Glas,Bau-
stoffe 107, 92 (1974)
- 12) T.W.Lindopp Sprechsaal Keram., Glas,
Baustoffe 1, 1 (1966)
- 13) A.M.Sage, J.H.Histed Powd.Met. 8 (1961)
- 14) R.M.Gill, A.J.Ceram, G.Spence The Refractories Journal, March
1962
- 15) Advanced Materials Engineering
Ltd. 5/71/3
- 16) R.J.Parker, E.V.Zaretsky Trans. ASME, J.Lubric.Technol.
(1975) 350
- 17) W.B.Hillig Science 191, 733 (1976)
- 18) C.A.Berkebile Corning Report No L 1124;
Corning glass works research
and development laboratory,
July 1970
- 19) S.Iwai, A.Yasunaga Naturwissenschaften 176, 473 (1959)
- 20) D.J.Godfrey J.Brit.Interplan.Soc. 22, 353 (1968)
- 21) L.J.Gauckler, S.Prietzl, G.Bodemer,G.Petzow
noch nicht veröffentlicht

- 22) J.S.Thorp, R.J.Sharif J.Mat.Sci 11, 1494 (1976)
- 23) V.M.Kamyslow, A.G.Gorbatov
Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.
Mater. 7, 601
- 24) P.Popper,S.N.Ruddlesden Trans.Brit.Ceram.Soc. 60,
9 (1961)
- 25) K.H.Jack Ceramics for high-performance
applications. Proceedings of
the 2. army materials techno-
logy conference at Ilyannis,
Massachusetts, Nov. 1973,
Brook Hill, Chestnut Hill,
Massachusetts 1974, S.265
- 26) J.Colquhoun, D.P.Thompson, W.I.Wilson,P.Grieveson,
K.H.Jack Proc.Brit.Ceram.Soc. 22,
181 (1973)
- 27) S.Wild,P.Grieveson,K.H.Jack
Spec.Ceram. 5, 385 (1972)
- 28) S.Wild,P.Grieveson,K.H.Jack
Metallurgical Chemistry Sympo-
sium 1971, S.339, Ed. by
O.Kubaschewsky HMSO 1972,
London
- 29) E.D.Whitney, R.F.Giese Inorg.Chem. 10, 1090 (1971)
- 30) L.Yoshizo Yogyo kyokai shi 82, 522
(1974)
- 31) K.H.Jack Nature, Phys.Sci. 238, 28
(1972)
- 32) Y.Oyama, O.Kamigaito Jap.J.Appl.Phys. 10, 1637
(1971)
- 33) O.Glemser, K.Beltz, P.Naumann
Z.Anorg.Allg.Chemie 291, 51
(1957)
- 34) W.C.Leslie, K.G.Caroll, R.M.Fisher
Trans. AIME,J.Met. 4, 205
(1952)
- 35) B.Vassiliou, F.G.Wild Nature 179, 435 (1957)
- 36) D.Hardie, K.H.Jack Nature 180, 332 (1957)
- 37) K.Kato, Z.Inoue, K.Kijima, I.Kawada, H.Tanaka, T.Yamane
J.Amer.Ceram.Soc. 58, 90
(1975)
- 38) W.L.Bragg Proc.Roy.Soc. A113, 642 (1927)
- 39) K.H. Jack 17th Mellor Memorial Lecture
1973
- 40) H.F.Priest, F.C.Burns,G.L.Priest, E.C.Skaar
J.Amer.Ceram.Soc. 56, 395
(1973)

- 41) I.Idrestedt, C.Brosset Acta chem.scand. 18,
1879 (1964)
- 42) K.Komeya, H.Inoue, A.Tsuge J.Amer.Ceram.Soc. 57,
411 (1974)
- 43) R.R.Wills J.Amer.Ceram.Soc. 57,
459 (1974)
- 44) A.Tsuge, H.Kudo, K.Komeya J.Amer.Ceram.Soc. 57,
269 (1974)
- 45) R.R.Wills, R.W.Stewart, J.A.Cunningham, J.M.Wimmer J.Mat.Sci. 11, 749 (1976)
- 46) K.H.Jack J.Mat.Sci. 11, 1135 (1976)
- 47) A.W.J.M.Rae, D.P.Thompson, N.J.Pipkin, K.H.Jack Spec.Ceramics 6, 347 (1974)
- 48) J.Guyader, R.Marchand, J.Gaudé, J.Lang C.R.Acad.Sc.Paris C 281
307 (1975)
- 49) P.E.D.Marogan, P.J.Caroll J.Mat.Sci. 12, 2343 (1977)
- 50) I.C.Huseby, H.L.Lukas, G.Petzow J.Amer.Ceram.Soc. 58,
377 (1975)
- 51) J.P.Torre, A.Mocellin Spec.Ceramics 6, 333 (1974)
- 52) A.Lefebvre J.Appl.Cryst. 8, 235 (1975)
- 53) R.Collongues, J.C.Gilles, A.M.Lejus, M.Perez y Jorba, D.Michel Mater.Res.Bull. 2, 837 (1967)
- 54) S.Wild J.Mat.Sci. 11, 1972 (1976)
- 55) S.Wild Spec.Ceramics 6, 309 (1974)
- 56) M.H.Lewis, B.D.Powell, P.Drew, R.J.Lumby, B.North, A.J.Taylor J.Mat.Sci. 12, 61 (1977)
- 57) L.J.Gauckler, H.L.Lukas, G.Petzow J.Amer.Ceram.Soc. 58,
346 (1975)
- 58) A.Hendry, D.S.Perrera, D.P.Thompson, K.H.Jack Spec.Ceramics 6, 321 (1974)
- 59) S.A.B.Jama, D.P.Thompson, K.H.Jack Spec.Ceramics 6, 299 (1974)
- 60) Y.Oyama Jap.J.Appl.Phys. 12,
500 (1973)
- 61) L.J.Gauckler, H.L.Lukas, T.Y.Tien Mat.Res.Bull. 11, 503 (1976)
- 62) L.J.Gauckler Doktorarbeit, Universität
Stuttgart 1976
- 63) P.Eckerlin Z.anorg.allg.Chemie, 353,
225 (1967)

- 64) J. David, Y. Laurent, J. Lang Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.
93, 153 (1970)
- 65) J. David, Y. Laurent, J. P. Charlot, J. Lang
Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.
96, 21 (1973)
- 66) M. Maunaye, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent
Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.
94, 561 (1971)
- 67) R. Marchand Rev. Chim. Miner. 7, 87 (1970)
- 68) A. Gourves, J. Lang C. R. Acad. Sc. Paris C 278,
617 (1974)
- 69) Y. Laurent Rev. Chim. Miner. 5,
1019 (1968)
- 70) A. Parker, C. Healey Analyst. 95, 204 (1970)
- 71) D. Philipp Datensammlung mit dem auto-
matischen Einkristalldiffrak-
tometer durch das Programm-
system DST, Institut für
Kristallographie und Mine-
ralogie, Universität München
1969
- 72) M. J. Bürger Crystal structure analysis,
John Wiley and sons,
second printing (1967),
S. 205
- 73) International tables for X-ray crystallography,
The Kynoch Press, Birmingham
Vol. I (1969)
Vol. II (1967)
Vol. III (1968)
- 74) G. M. Sheldrick Cambridge 1975
- 75) W. J. A. M. Peterse, J. H. Palm Acta cryst. 20, 147 (1966)
- 76) J. W. Visser J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969)
- 77) K. Nuttall, D. P. Thompson J. Mat. Sci. 9, 850 (1974)
- 78) S. Wild, P. Grieson, K. H. Jack, M. J. Latimer
Spec. Ceramics 5, 377 (1972)
- 79) G. G. Deeley, J. M. Herbert, N. C. Moore
Powd. Met. 1, 145 (1961)
- 80) R. B. Guthrie, F. L. Riley J. Mat. Sci. 9, 1363 (1974)
- 81) Wolff, Coskren J. Amer. Ceram. Soc. 48,
279 (1965)
- 82) Budnikov e. a. Dokl. Akad. Nauk SSSR 175,
1045 (1967), 170, 1310 (1966)
- 83) P. Lortholary, M. Billy C. R. Acad. Sc. Paris C 278,
1343 (1974)

- 84) S.N.Ruddlesden, P. Popper Acta Cryst. 11, 465 (1958)
- 85) A.M. Lejus Rev. Hautes Temp. Réfract. 1, 53 (1964)
- 86) P.T. Sarjeant, R. Roy J. Appl. Phys. 38, 4540 (1967)
- 87) C.M.B. Henderson, D. Taylor Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 74, 49 (1975)
- 88) K. Kijima, N. Setaka, H. Tanaka J. Cryst. Growth 24/25, 183 (1974)
- 89) R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, M. Th. Le Bihan Acta Cryst. B 25, 2157 (1969)
- 90) T. Kandori, N. Kamiya, O. Kamigaito Jap. J. Appl. Phys. 14, 137 (1975)
- 91) D.P. Thompson Science of ceramics, Vol. III 33 Ed. by G.H. Stewart, Acad. Press, London, New York 1967
- 92) O. Borgen, H.M. Seip Acta Chem. Scand. 18, 1879 (1964)
- 93) Structure Reports 23, 500 (1959)
- 94) W.H. Zachariasen, H.A. Plettinger Acta Cryst. 14, 229 (1961)
- 95) J.H. Burns, E.K. Gordon Acta Cryst. 20, 135 (1966)
- 96) Wagner, Ellis App. Phys. Letters 4, 89 (1964)
- 97) Wagner J. Electrochem. Soc. 113, 1300 (1966), 115 93 (1968)
- 98) A.P. Palisaar, R. Juza Z. Anorg. Allg. Chemie 384, 1 (1971)
- 99) R. Juza, F. Hund Z. Anorg. Allg. Chemie 257, 1 (1948)
- 100) R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, R. Fruchart J. Cryst. Growth 31, 197 (1975)
- 101) R. Juza, H.H. Weber, E. Meyer-Simon Z. Anorg. Allg. Chemie 273, 48 (1953)
- 102) L. Kohatsu, J.W. McCauley Mat. Res. Bull. 9, 917 (1974)
- 103) V. Schomaker, D.P. Stevenson J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941)
- 104) Shannon, Prewitt Acta Cryst. B 25, 925 (1969)

- 105) L. Pauling Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, 3. Auflage, Weinheim/Bergstraße 1968
- 106) D. R. Messier, P. Wong J. Amer. Ceram. Soc. 56, 480 (1973)
- 107) H. M. Jennings, M. H. Richman J. Mat. Sci. 11, 2087 (1976)
- 108) A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson, E. W. Roberts J. Mat. Sci. 9, 981 (1974)
- 109) A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts J. Amer. Ceram. Soc. 59, 285 (1976)
- 110) S. Wild, P. Grieseson, K. H. Jack Spec. Ceram. 5 271 (1972)
- 111) J. P. Torre, A. Mocellin J. Mat. Sci. 11, 1725 (1976)
- 112) R. B. Guthrie, F. L. Riley Proc. Brit. Ceram. Soc. 22, 275 (1973)
- 113) K. Blegen Spec. Ceram. 6, 223 (1974)
- 114) M. Mitomo J. Mat. Sci. 12, 273 (1977)
- 115) I. Amato, D. Martorana, M. Rossi Powd. Met. 18, 339 (1975)
- 116) K. J. Hüttinger High Temp. - High Press. 1, 221 (1969)
- 117) K. J. Hüttinger High Temp. - High Press. 2, 89 (1970)
- 118) H. M. Jennings, J. O. Edwards, M. H. Richman Inorg. Chim. Acta 20, 167 (1976)
- 119) P. E. D. Morgan Office of naval research, Department of the Navy Arlington, Virginia 22217 Contract No. N 00014-69-C-0055 August 1974
- 120) A. H. Clark, A. Haaland Chem. Comm. 16, 912 (1969) Acta Chem. Scand. 24, 3024 (1970)
- 121) K. Hedburg J. Amer. Chem. Soc. 77, 6491 (1955)
- 122) A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick Chem. Comm. 15, 909 (1968) Molec. Struct. 5, 423 (1970)
- 123) P. J. Wheatley J. Chem. Soc. 1962, 1721
- 124) A. M. Domingos, G. M. Sheldrick Acta Cryst. B30, 517 (1974)

- 125) D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, R.J.Smallwood, A.J.Welch
Chem.Comm. 19, 872 (1972)
- 126) D.W.H.Rankin, A.G.Robiette, G.M.Sheldrick, W.S.Sheldrick
B.J.Aylett, J.A.Ellis, J.J.Monaghan
J.Chem.Soc.Dalton 1969,
1224
- 127) C.Glidewell, D.W.H.Rankin, A.G.Robiette, G.M.Sheldrick
J.Chem.Soc.Dalton 1970,
318
- 128) E.R.Corey, V.C.Cody, M.D.Glick, L.J.Radonovich
J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 1714
(1973)
- 129) M.B.Hursthouse, P.F.Rodesiler
J.Chem.Soc.Dalton 1972
2100
- 130) K.Kimura, K.Katada, S.H.Bauer
J.Amer.Chem.Soc. 88,
416 (1966)
- 131) M.Veith
Acta Cryst. B30, 1806
(1974)
- 132) M.Veith, H.Bärninghausen
Acta Cryst. B30, 1806
(1974)
- 133) V.E.Sklover, N.G.Bokij, J.T.Struchkov, K.A.Andrianov,
A.B.Zachernjuk, E.A.Zdanova
J.Struct.Chem. 15, 749
(1974)
- 134) U.Thewaldt, H.Schlingmann
Z.Anorg.Allg.Chem. 406,
319 (1974)

Anhang

1) α -Siliciumnitrid

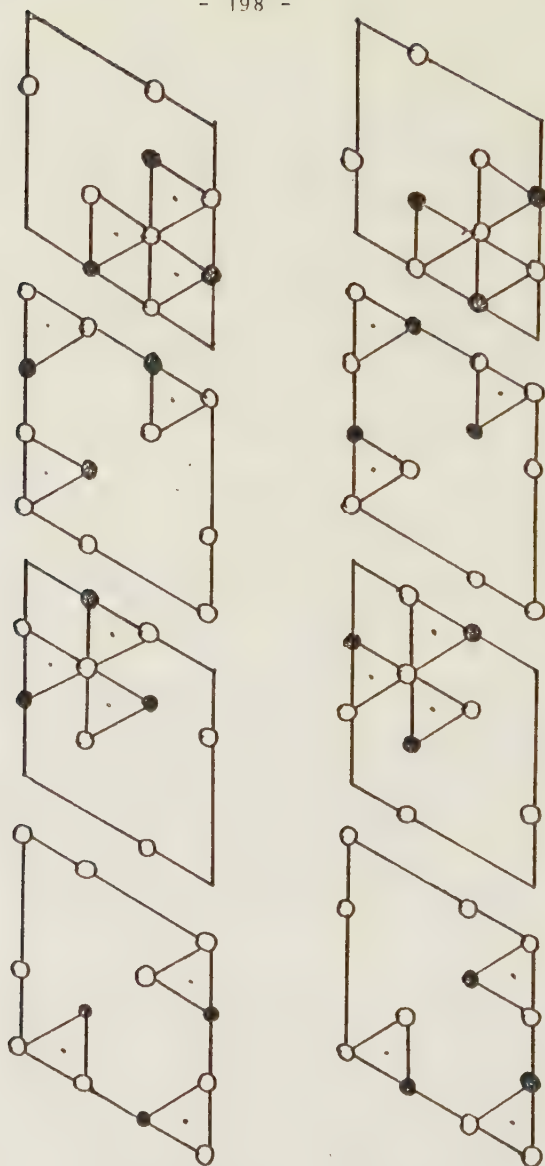
Wie auch bei der β -Phase läßt sich auch bei der α -Phase ein Strukturmodell konstruieren, das spiegelbildlich zu dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Modell ist (Abbildung 37). Strukturberechnungen mit den Parametern dieses Modells führen zu identischen Richtigkeitsquotienten. Die Atomparameter sind in Tabelle 53 aufgezeichnet.

Tabelle 53

Atomparameter des zu dem im Text beschriebenen Modell spiegelbildlichen Modells der α -Phase

Atom	Position	x/a	y/b	z/c
Si(1)	6(c)	0.0826(4)	0.5702(4)	0.7445
Si(2)	6(c)	0.0856(4)	0.2535(4)	0.4509(7)
N(1)	6(c)	0.6831(13)	0.6840(12)	0.7020(18)
N(2)	6(c)	0.3443(12)	0.3891(14)	0.4647(18)
N(3)	2(b)	0.3333	0.6667	0.8083(30)
N(4)	2(a)	0.0000	0.0000	0.4596(31)

Beim Vergleich mit den Atomparametern des im Text beschriebenen Modells fällt auf, daß die numerischen Werte gleich sind, jedoch in anderen Kombinationen auftreten. Die beiden Strukturmodelle lassen sich ineinander überführen, wenn man den y-Parameter von Si(1) vom x-Parameter, der gleich bleibt, subtrahiert. Bei den anderen Siliciumatomen ergibt sich der x-Parameter aus dieser Differenz, während der y-Parameter dem x-Parameter entspricht.



Stickstoffatome gleicher Höhe
Siliciumatome

Abbildung 37

Zueinander spiegelbildliche Strukturmodelle des



2) Beobachtete und berechnete Strukturalfaktoren

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS F22												B-S1314												PAGE 1											
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
0	1	0	12	-11	-1	8	0	7	-7	-9	12	0	7	7	-2	14	0	4	-4	-5	7	1	1	9	9	-5	7	1	1	1	8	1	10	-10	
-1	2	0	19	-18	-8	9	0	7	-7	-7	12	0	5	-6	-1	14	0	3	-3	-4	-6	1	1	2	2	-4	7	1	1	1	8	1	20	-20	
-2	3	0	47	47	-7	9	0	4	-4	-5	12	0	4	-3	-12	15	0	2	-2	-3	-7	1	1	8	-8	-4	7	1	1	1	8	1	20	-20	
0	3	0	13	9	-4	9	0	11	-10	-3	12	0	9	10	-9	15	0	7	7	-5	-2	7	1	17	-17	-2	7	1	1	1	17	17	28	28	
-1	3	0	3	3	9	9	0	13	13	-4	12	0	11	10	-6	-8	15	0	5	-5	10	-1	7	1	12	12	-1	7	1	1	12	12	23	23	
-2	4	0	19	18	-3	9	0	15	-15	-3	12	0	6	-6	-7	15	0	4	-4	-7	8	1	1	3	3	-7	8	1	1	1	19	19	11	11	
-1	4	0	25	-24	-2	9	0	11	11	-1	12	0	9	-9	-5	15	0	4	-2	-2	-6	1	1	19	-19	-7	8	1	1	1	11	11	21	21	
0	4	0	2	-2	-1	9	0	13	-13	0	12	0	10	10	-3	15	0	13	13	10	-4	1	1	21	20	-4	8	1	1	1	21	20	0	0	
-4	5	0	19	-18	-9	9	0	2	-2	-11	13	0	14	13	-3	15	0	5	-5	-7	-4	1	1	8	8	-3	8	1	1	1	8	8	1	8	
-3	5	0	24	-28	-8	10	0	0	-1	-10	13	0	8	-7	-3	15	0	5	-5	-7	-4	1	1	10	-10	-2	8	1	1	1	10	-10	1	1	
-1	5	0	21	20	-7	10	0	12	-12	-9	13	0	8	-4	0	1	1	31	31	-4	-8	1	1	10	-10	-1	8	1	1	1	10	-10	1	1	
0	5	0	24	25	-8	10	0	26	26	-8	13	0	14	13	-4	2	1	11	11	9	-4	1	1	16	-16	-8	9	1	1	1	16	-16	1	1	
-5	6	0	16	-16	-5	10	0	18	-17	-7	13	0	10	9	0	2	1	11	11	10	-6	1	1	10	-10	-6	9	1	1	1	10	-10	1	1	
-4	6	0	31	31	-4	10	0	6	-6	-6	13	0	5	-4	0	3	1	35	35	-2	-6	1	1	5	-5	-6	9	1	1	1	5	-5	1	1	
-2	6	0	8	4	-3	10	0	4	-4	-5	13	0	11	1	-1	3	1	22	22	10	-4	1	1	3	3	-4	9	1	1	1	3	3	1	1	
-1	6	0	4	1	-1	10	0	14	14	-3	13	0	11	-11	0	4	1	12	12	9	-2	1	1	6	-6	-2	9	1	1	1	6	-6	1	1	
0	6	0	6	6	-1	10	0	3	3	-2	13	0	9	10	-2	4	1	10	10	-2	-2	1	1	15	-15	-1	9	1	1	1	15	-15	1	1	
-6	7	0	6	6	-10	11	0	16	16	0	13	0	2	-8	0	5	1	38	38	1	-8	1	1	6	-6	0	9	1	1	1	6	-6	1	1	
-4	7	0	25	25	-8	11	0	1	1	-13	14	0	8	1	-4	1	1	18	18	-1	-18	1	1	11	-11	-9	10	1	1	1	11	-11	1	1	
-3	7	0	3	0	-7	11	0	8	-8	-12	14	0	5	-5	-3	5	1	48	48	-5	-48	1	1	14	-14	-8	10	1	1	1	14	-14	1	1	
-2	7	0	11	-11	-6	11	0	6	-6	-11	14	0	2	2	-2	5	1	11	11	2	7	1	1	12	-12	-6	10	1	1	1	12	-12	1	1	
-1	7	0	1	1	-4	11	0	12	11	-9	14	0	6	-6	-5	6	1	21	21	11	-11	1	1	2	-2	-5	10	1	1	1	2	-2	1	1	
-7	8	0	33	32	-3	11	0	6	-6	-8	14	0	2	-4	-4	6	1	5	5	-4	-4	1	1	18	-18	-3	10	1	1	1	18	-18	1	1	
-6	8	0	8	-8	-2	11	0	3	-3	-7	14	0	4	4	-4	6	1	5	5	-4	-4	1	1	16	-16	-4	10	1	1	1	16	-16	1	1	
-5	8	0	14	-14	-1	11	0	4	-4	-5	14	0	2	-4	-2	6	1	19	19	-1	-19	1	1	16	-16	-2	10	1	1	1	16	-16	1	1	
-3	8	0	5	5	-11	12	0	11	-11	-6	14	0	3	3	0	6	1	6	6	0	0	1	1	3	-3	-1	10	1	1	1	3	-3	1	1	
-2	8	0	23	-23	-10	12	0	9	-9	-3	14	0	6	-6	-2	7	1	17	17	-2	-17	1	1	12	-12	-10	11	1	1	1	12	-12	1	1	

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR												v-S1314				PAGE 2				
H	K	L	FO	FC	T	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	T	H	K	L	FO	FC
-4	11	1	1	3	-3	5	2	16	17	-9	10	2	2	1	1	-11	13	2	3	2
-7	11	1	1	3	-2	5	2	20	21	-8	10	2	2	1	1	-10	13	2	3	6
-4	11	1	15	5	-1	5	2	15	-16	-7	10	2	2	10	10	-9	13	2	3	3
-6	11	1	1	2	0	5	2	20	-20	-6	10	2	2	22	22	-10	13	2	12	-12
-5	11	1	13	13	-5	6	2	13	13	-5	10	2	2	10	10	-7	13	2	4	4
-4	11	1	2	-1	-4	6	2	6	-6	-3	10	2	2	14	14	-6	13	2	4	1
-3	11	1	3	-3	-3	6	2	24	-24	-2	10	2	2	3	3	-5	13	2	1	9
-2	11	1	3	-2	-2	6	2	7	7	-2	10	2	2	3	3	-4	13	2	1	9
-1	11	1	13	5	-1	6	2	7	-3	-1	10	2	2	11	11	-12	13	2	8	-9
0	11	1	1	5	0	6	2	1	-1	-10	10	2	2	2	2	-3	13	2	8	-9
-11	12	1	1	1	-5	7	2	5	-5	-	10	2	2	3	3	-1	13	2	7	-12
-10	12	1	10	-10	-5	7	2	5	5	-9	11	2	2	14	14	0	13	2	2	7
-9	12	1	5	-3	-3	7	2	19	-20	-8	11	2	2	7	7	-11	14	2	2	-6
-9	12	1	5	-5	-3	7	2	1	9	-7	11	2	2	5	5	-10	14	2	5	1
-6	12	1	9	-6	-1	7	2	9	9	-6	11	2	2	9	9	-8	14	2	4	1
-7	12	1	9	-5	-1	7	2	16	16	-7	11	2	2	5	5	-7	14	2	4	1
-3	12	1	1	9	-7	7	2	1	-1	-4	11	2	2	9	9	-6	14	2	3	1
-4	12	1	15	15	-7	8	2	26	-26	-3	11	2	2	5	5	-5	14	2	2	3
-2	12	1	3	3	-4	8	2	7	7	-2	11	2	2	3	3	-5	14	2	1	0
-1	12	1	3	-3	-5	8	2	15	15	-1	11	2	2	9	9	-4	14	2	4	1
0	12	1	14	14	-4	8	2	11	11	-1	11	2	2	7	7	-3	14	2	2	2
-12	13	1	0	1	-3	8	2	4	-4	-1	12	2	2	5	5	-7	15	2	4	1
-11	13	1	3	-66	-3	8	2	18	-18	-9	12	2	2	5	5	-2	15	2	2	2
-10	13	1	11	5	-1	8	2	6	6	-8	12	2	2	6	6	0	1	2	16	-16
-9	13	1	15	15	0	8	2	6	6	-7	12	2	2	5	5	-1	2	3	16	1
-8	13	1	1	5	-7	9	2	4	9	-6	12	2	2	5	5	0	2	3	16	-16
-7	13	1	2	2	-6	9	2	9	9	-5	12	2	2	8	8	-1	3	3	2	2
-6	13	1	10	10	-5	9	2	12	12	-4	12	2	2	9	9	-2	3	3	20	2
-5	13	1	1	1	-4	9	2	12	-11	-3	12	2	2	9	9	-3	3	3	11	7
-4	13	1	12	12	-3	9	2	15	15	-2	12	2	2	0	0	-2	4	3	11	-12
-3	13	1	1	2	-3	9	2	9	-9	-1	12	2	2	7	7	-1	4	3	7	7
-2	13	1	2	2	-1	9	2	11	11	-1	12	2	2	8	8	0	4	3	6	6
-1	13	1	1	14	14	0	9	1	1	-12	13	2	2	12	12	-4	5	3	23	24

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR P-Si3N4

PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	5	3	11	11	-9	10	3	8	8	-9	13	3	11	-11	-4	11	4	10	-10
-2	5	3	29	-30	-8	10	3	5	-5	-8	13	3	2	-2	-3	11	4	15	0
-1	5	3	3	10	-7	10	3	10	-10	-7	13	3	0	0	-7	11	4	15	15
0	5	3	13	8	-6	10	3	2	-2	-6	13	3	7	8	-6	12	4	10	-4
-5	6	3	13	-13	-5	10	3	1	1	-5	13	3	0	0	-5	8	4	10	-4
-4	6	3	3	4	-4	10	3	12	13	-4	13	3	9	-10	-4	1	5	9	-9
-3	6	3	3	3	-3	10	3	8	-9	-3	13	3	0	0	-3	2	5	10	-3
-2	6	3	11	12	-2	10	3	11	-12	0	13	3	35	1	-2	3	5	10	-3
-1	6	3	1	0	-1	10	3	3	-3	0	1	4	6	-3	-1	3	5	4	-3
0	6	3	4	-4	0	10	3	0	1	-1	2	4	6	-6	0	4	4	4	-4
-6	7	3	11	-11	-10	11	3	10	-9	-10	11	3	11	-11	-8	9	4	2	-6
-5	7	3	6	-6	-9	11	3	3	-4	-9	11	3	18	18	-7	9	4	2	-6
-4	7	3	1	-1	-8	11	3	4	-4	-8	11	3	2	2	-6	9	4	1	-6
-3	7	3	5	5	-7	11	3	11	11	-7	11	3	2	2	-7	9	4	1	-6
-2	7	3	11	11	-6	11	3	1	-1	-6	11	3	1	1	-5	9	4	1	-6
-1	7	3	18	-19	-5	11	3	10	-10	-5	11	3	1	1	-4	9	4	8	-8
0	7	3	9	9	-4	11	3	2	1	-4	11	3	1	1	-3	9	4	9	-9
-7	8	3	13	13	-3	11	3	3	3	-3	11	3	9	-9	-3	9	4	9	-9
-6	8	3	13	2	-2	11	3	2	1	-2	11	3	8	-8	-1	9	4	0	-7
-5	8	3	13	6	-1	11	3	3	10	-1	11	3	10	-10	-9	10	4	0	0
-4	8	3	1	-1	-11	12	3	0	-8	-11	12	3	10	-12	-7	10	4	2	0
-3	8	3	5	5	-10	12	3	8	8	-10	12	3	10	-10	-6	10	4	14	-4
-2	8	3	7	7	-9	12	3	2	-7	-9	12	3	10	-9	-2	10	4	14	-4
-1	8	3	14	15	-8	12	3	3	4	-8	12	3	2	2	-3	10	4	10	-3
0	8	3	11	11	-7	12	3	5	4	-7	12	3	13	14	-4	10	4	10	-3
-7	9	3	6	-6	-6	12	3	6	-6	-6	12	3	6	-6	-2	10	4	6	-2
-6	9	3	4	4	-5	12	3	0	1	-5	12	3	1	1	-3	10	4	6	-3
-5	9	3	2	0	-4	12	3	0	1	-4	12	3	3	3	-2	10	4	1	-2
-4	9	3	4	2	-2	12	3	10	11	-2	12	3	3	4	-3	11	4	9	-3
-3	9	3	2	0	-1	12	3	3	-1	-1	12	3	11	-11	-7	11	4	0	0
-2	9	3	4	2	-1	12	3	11	-11	-3	12	3	11	-11	-6	11	4	4	-4
-1	9	3	11	14	-10	13	3	4	4	-10	13	3	9	-9	-5	11	4	3	-5
0	9	3	3	3	-9	13	3	3	4	-9	13	3	9	-9	-4	11	4	3	-4

OBSERVED AND CALCULATED VIBRATION FACTORS

8-1314

PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	8	5	3	-2	-2	8	5	4	4	-1	2	6	4	3
-4	8	5	7	7	-1	8	5	4	-4	0	2	6	5	5
-3	8	5	2	-1										

8-1314

DEVIATIONS GREATER THAN 2 SIGMA

H	K	L	FO	FC	D/SIGMA
0	3	0	12.94	9.04	7.43
-2	4	0	19.13	17.97	2.33
-1	4	0	25.29	24.56	2.34
-4	5	0	19.41	18.25	2.20
-3	7	0	2.69	.16	4.62
-6	9	0	3.28	1.84	2.74
-1	2	1	11.41	9.42	3.79
0	2	1	22.53	23.59	2.20
-5	9	1	1.33	.04	2.47
0	10	1	.59	2.05	2.77
-2	3	2	31.76	33.72	3.74
-2	9	3	1.93	.47	2.83
-4	11	3	1.96	.91	2.00
0	0	4	35.32	33.14	4.17
-2	5	4	10.47	11.53	2.03
-8	10	4	1.53	.26	2.41
-3	6	5	.14	1.37	2.34
0	0	5	17.88	16.46	2.70
0	0	1	2.89	1.22	3.18

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR

SIZAL4N4D4

P63

PAGE 1

H K L 10FD 10FC				H K L 10FU 10FC				H K L 10FD 10FC				H K L 10FU 10FC				H K L 10FD 10FC				H K L 10FU 10FC				
0	1	0	120	107	-1	8	0	224	219	-8	12	0	43	44	-13	15	0	22	25	-4	5	1	55	54
-1	1	0	184	190	0	8	0	22	21	-7	12	0	77	61	-12	15	0	16	18	-3	5	1	395	423
-2	1	0	321	326	-8	9	0	88	95	-6	12	0	36	27	-11	15	0	24	25	-2	5	1	119	124
-2	1	0	25	9	-7	9	0	56	60	-5	12	0	28	24	-9	15	0	57	60	-1	5	1	353	357
-1	3	0	437	454	-7	9	0	175	165	-4	12	0	27	24	-7	15	0	23	24	0	5	1	105	104
0	3	0	183	182	-5	9	0	118	109	-3	12	0	34	37	-6	15	0	14	9	-5	6	1	24	23
-3	4	0	236	230	-4	9	0	70	69	-2	12	0	24	24	-5	15	0	32	30	-4	6	1	147	150
-2	4	0	158	152	-3	9	0	49	51	-1	12	0	24	22	-4	15	0	39	36	-3	6	1	36	34
-1	4	0	39	30	-2	9	0	78	82	-2	12	0	28	28	-2	15	0	17	19	-2	6	1	40	40
-4	5	0	43	42	-1	9	0	18	18	-12	13	0	28	28	-2	15	0	11	13	-1	6	1	150	150
-4	5	0	211	203	-9	10	0	21	18	-11	13	0	24	25	-10	15	0	11	11	-1	6	1	150	150
-3	5	0	246	242	-8	10	0	82	86	-10	13	0	38	40	-13	16	0	13	14	-0	7	1	203	223
-2	5	0	220	213	-8	10	0	6	9	-9	13	0	45	48	-12	16	0	8	9	-5	7	1	12	12
-1	5	0	184	175	-7	10	0	45	50	-8	13	0	5	2	-11	16	0	16	18	-4	7	1	13	13
0	5	0	179	177	-6	10	0	121	111	-7	13	0	28	30	-10	16	0	8	7	-3	7	1	21	22
-5	6	0	51	45	-5	10	0	52	47	-6	13	0	33	27	-9	16	0	11	11	-2	7	1	63	62
-4	6	0	64	63	-4	10	0	190	184	-5	13	0	20	18	-7	16	0	42	42	-1	7	1	133	132
-3	6	0	246	256	-3	10	0	64	65	-4	13	0	20	18	-5	16	0	12	11	0	7	1	68	65
-2	6	0	88	81	-2	10	0	14	17	-3	13	0	45	37	-3	16	0	23	26	-7	8	1	18	19
-1	6	0	135	132	-10	11	0	39	43	-2	13	0	21	22	-11	17	0	11	11	-6	8	1	57	62
0	7	0	32	34	-9	11	0	10	11	-1	13	0	56	50	-10	17	0	14	16	-5	8	1	24	20
-5	7	0	97	93	-8	11	0	52	57	-13	14	0	18	19	-9	17	0	16	17	-4	8	1	151	151
-4	7	0	28	21	-7	11	0	58	61	-12	14	0	21	23	-6	17	0	23	23	-3	8	1	43	44
-3	7	0	198	196	-6	11	0	52	47	-11	14	0	35	38	-10	17	0	322	307	-2	8	1	107	104
-2	7	0	28	27	-5	11	0	47	43	-10	14	0	30	31	-9	17	0	117	101	-6	8	1	26	23
-1	7	0	25	32	-4	11	0	47	45	-9	14	0	30	31	-8	17	0	201	211	-5	8	1	115	113
0	7	0	35	32	-3	11	0	21	24	-7	14	0	18	19	-2	3	1	14	16	-7	9	1	26	24
-7	8	0	63	65	-5	14	0	13	10	-4	14	0	23	29	-1	3	1	115	105	-5	9	1	27	24
-6	8	0	154	144	-4	14	0	15	10	-3	14	0	23	19	-3	4	1	307	299	-4	9	1	17	22
-5	8	0	9	9	0	11	0	57	59	-3	14	0	25	24	-2	4	1	145	145	-4	9	1	13	11
-4	8	0	111	110	0	11	0	41	44	-2	14	0	25	24	-3	4	1	230	222	-3	9	1	49	51
-3	8	0	131	130	-10	12	0	13	13	-1	14	0	33	38	-1	4	1	88	97	-2	9	1	77	74
-2	8	0	90	94	-9	12	0	34	30	-14	15	0	22	23	0	4	1	59	63	-1	9	1	62	71

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR

TABLE 2

P63

JALCALCULATED

OBSERVED				CALCULATED				P63				TABLE 2			
H	K	L	IOFC	H	K	L	IOFC	H	K	L	IOFC	H	K	L	IOFC
0	9	1	61	-8	13	1	24	-1	13	1	11	-1	10	2	100
-9	10	1	16	-7	13	1	60	0	9	2	16	0	19	2	3
-8	10	1	92	-6	13	1	8	-12	10	1	17	-13	11	2	37
-7	10	1	97	-5	13	1	10	-11	10	1	14	-5	7	2	38
-6	10	1	110	-4	13	1	74	-10	10	1	27	-4	11	2	40
-5	10	1	20	-3	13	1	57	-9	10	1	4	-7	11	2	46
-4	10	1	73	-2	13	1	15	-8	10	1	21	-6	11	2	50
-3	10	1	13	-1	13	1	13	-5	10	1	12	-4	11	2	57
-2	10	1	64	0	13	1	15	-4	10	1	12	-3	11	2	58
-1	10	1	72	-13	14	1	15	-4	10	1	12	-2	11	2	59
0	10	1	13	-12	14	1	32	-3	10	1	12	-1	11	2	60
-10	11	1	13	-11	14	1	25	-10	17	1	32	0	11	2	61
-9	11	1	15	-10	14	1	15	-9	17	1	16	-7	11	2	62
-8	11	1	15	-9	14	1	50	-8	17	1	13	-6	11	2	63
-7	11	1	10	-8	14	1	12	-7	17	1	7	-5	11	2	64
-6	11	1	55	-7	14	1	40	-6	17	1	4	-4	11	2	65
-5	11	1	33	-6	14	1	48	-5	17	1	27	-3	11	2	66
-4	11	1	86	-5	14	1	9	-4	17	1	10	-2	11	2	67
-3	11	1	13	-4	14	1	21	-3	17	1	33	-1	11	2	68
-2	11	1	14	-3	14	1	24	-2	17	1	10	0	11	2	69
-1	11	1	53	-2	14	1	12	-1	17	1	10	-1	11	2	70
0	11	1	97	-1	14	1	22	0	17	1	10	-2	11	2	71
-11	12	1	82	-13	15	1	7	-13	15	1	32	-11	12	1	72
-10	12	1	87	-12	15	1	32	-12	15	1	14	-10	12	1	73
-9	12	1	12	-11	15	1	14	-11	15	1	13	-9	12	1	74
-8	12	1	6	-10	15	1	39	-10	15	1	13	-8	12	1	75
-7	12	1	51	-9	15	1	13	-9	15	1	13	-7	12	1	76
-6	12	1	19	-8	15	1	16	-8	15	1	13	-6	12	1	77
-5	12	1	47	-7	15	1	46	-7	15	1	13	-5	12	1	78
-4	12	1	27	-6	15	1	34	-6	15	1	13	-4	12	1	79
-3	12	1	48	-5	15	1	31	-5	15	1	13	-3	12	1	80
-2	12	1	7	-4	15	1	11	-4	15	1	13	-2	12	1	81
-1	12	1	16	-3	15	1	8	-3	15	1	13	-1	12	1	82
0	12	1	52	-2	15	1	10	-2	15	1	13	0	12	1	83

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR												S12AL4N404				p63		PAGE						
H K L 10FO 10FC				H K L 10FO 10FC				H K L 10FU 10FC				H K L 10FU 10FC				H K L 10FU 10FC								
-7	9	4	23	25	-8	12	4	23	22	-1	3	5	16	17	-4	8	5	44	43	0	0	0	96	92
-6	9	4	67	66	-7	12	4	37	39	0	3	5	94	62	-3	8	5	12	10	-1	2	0	14	14
-5	9	4	46	45	-5	12	4	14	15	-3	4	5	50	35	-2	4	5	46	47	-3	2	0	26	30
-4	9	4	30	29	-5	12	4	13	11	-2	4	5	36	39	-1	8	5	5	9	-1	3	0	44	40
-3	9	4	20	21	-4	12	4	14	12	-1	4	5	14	19	0	8	5	30	35	-3	4	0	30	27
-2	9	4	35	35	-3	12	4	19	17	0	4	5	14	13	0	8	5	33	33	-2	4	0	23	24
0	9	4	10	11	-2	12	4	13	13	-4	5	5	8	12	-3	9	5	14	15	-4	5	0	29	31
-7	10	4	40	38	-1	12	4	14	12	-3	5	5	40	44	-2	9	5	22	23	-3	5	0	30	31
-7	10	4	23	23	0	12	4	34	33	-2	5	5	26	28	-1	9	5	23	25	-2	5	0	20	20
-6	10	4	44	43	-12	13	4	15	15	-1	5	5	73	77	0	9	5	20	20	-1	5	0	22	21
-5	10	4	24	23	-11	13	4	14	13	0	5	5	25	25	-8	11	5	29	29	0	5	0	24	24
-4	10	4	79	79	-10	13	4	19	21	-5	6	5	7	9	-7	10	5	30	31	-1	6	0	29	30
-3	10	4	31	29	-9	13	4	25	25	-4	6	5	38	37	-6	10	5	35	37	-1	6	0	22	22
0	10	4	6	5	-7	13	4	16	17	-3	6	5	9	10	-5	10	5	7	11	0	7	0	12	12
-10	11	4	25	24	-6	13	4	14	14	-2	6	5	8	10	-3	10	5	21	23	-6	7	0	20	24
-8	11	4	25	27	-5	13	4	45	45	-1	6	5	37	36	-2	10	5	14	21	-3	7	0	18	20
-7	11	4	28	30	-4	13	4	14	12	0	6	5	5	3	-1	10	5	23	22	-2	7	0	13	14
-6	11	4	21	22	-3	13	4	19	19	-6	7	5	50	57	-10	11	5	8	6	-1	7	6	11	9
-5	11	4	19	20	-2	13	4	12	11	-5	7	5	20	24	-6	11	5	16	20	-7	8	0	10	11
-4	11	4	14	19	-1	13	4	28	27	-4	7	5	21	22	-6	11	5	11	10	-5	8	0	14	24
-3	11	4	11	12	-11	14	4	23	22	-3	7	5	6	7	-4	11	5	24	29	-4	8	0	17	17
-2	11	4	49	48	-9	14	4	13	17	-2	7	5	14	10	-4	11	5	14	20	-3	8	0	23	23
-1	11	4	5	5	-5	14	4	15	15	-1	7	5	30	37	-9	12	5	34	35	-2	8	0	17	17
0	11	4	31	29	-4	14	4	10	11	0	7	5	25	25	-6	12	5	17	19	-1	8	0	40	41
-11	12	4	24	23	-3	14	4	16	16	-7	8	5	22	22	-5	12	5	6	8	-6	9	0	24	24
-10	12	4	10	9	0	1	5	54	56	-6	8	5	17	19	-4	12	5	14	18	-5	9	0	24	24
-9	12	4	18	17	0	2	5	48	48	-5	8	5	4	4	-3	12	5	6	11	-4	9	0	13	14

SI2AL4N404

96/3

DEVIATIONS GREATER THAN 2 SIGMA

H	K	L	FQ	FC	O/SIGMA
0	1	0	12.04	10.74	3.24
-2	3	0	2.54	.87	4.18
-1	3	0	43.66	45.36	4.25
0	3	0	18.32	15.23	7.71
-1	5	0	18.38	17.54	2.10
-6	8	0	15.43	14.34	2.60
-1	8	0	22.90	21.91	2.46
-6	9	0	17.50	16.46	2.60
-5	9	0	11.79	10.95	2.11
-6	10	0	12.11	11.05	2.63
-6	12	0	3.59	2.72	2.18
0	1	1	32.24	30.69	3.87
-1	2	1	11.67	10.04	3.94
-1	3	1	11.48	10.54	2.34
-2	4	1	23.02	22.20	2.05
-3	5	1	39.66	42.32	7.14
-6	7	1	20.32	22.29	4.91
0	0	2	62.73	63.60	2.17
0	2	2	20.20	19.00	2.99
-1	3	2	32.24	30.78	3.64
-3	5	2	16.25	17.20	2.38
-3	6	2	16.18	17.34	2.89
-1	6	2	10.98	10.05	2.32
-1	8	2	18.83	17.06	3.91
-8	9	2	8.28	7.45	2.07
0	0	4	25.72	24.67	2.62

OBSERVED AND CALCULATED JET-CLIQUE FACTORS FOR										SIGNAL-3003										P6/33										P6/31									
H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC										
0	1	0	121	-111	-1	8	9	230	771	-9	12	0	43	44	-13	15	0	22	25	-4	5	1	51	52	-4	5	1	51	52										
1	1	1	184	-193	-9	9	8	22	-92	-6	12	0	77	82	-11	15	0	16	-18	-3	5	1	396	-425	-3	5	1	119	-125										
2	0	3	32	-310	-9	9	6	89	-364	-7	12	0	36	-28	-24	15	0	24	-24	-2	5	1	354	357	-2	5	1	354	357										
3	0	25	-9		-7	9	6	6	62	-6	12	0	28	-25	-7	15	0	58	60	-1	5	1	101	-109	-1	5	1	101	-109										
4	0	43	456		-9	9	6	476	165	-6	12	0	28	-25	-7	15	0	58	60	-1	5	1	101	-109	-1	5	1	101	-109										
5	0	134	147		-5	9	0	148	-111	-7	12	0	33	37	-6	15	0	32	-24	-5	6	1	147	150	-5	6	1	147	150										
6	0	237	-231		-4	9	0	70	70	-7	12	0	34	-25	-6	15	0	34	-30	-4	6	1	147	150	-4	6	1	147	150										
7	0	156	157		-4	9	0	50	51	-1	12	0	24	-23	-6	15	0	39	16	-3	6	1	36	-46	-3	6	1	36	-46										
8	0	39	33		-2	9	0	74	-92	0	12	0	24	-23	-2	15	0	17	-19	-2	6	1	46	-66	-2	6	1	46	-66										
9	0	43	-43		-1	9	0	14	-92	-17	13	0	0	28	-24	-1	15	0	11	-12	-1	6	1	156	-159	-1	6	1	156	-159									
10	0	212	207	18	-9	9	0	21	-18	-10	13	0	24	41	-13	16	0	11	-11	-6	7	1	204	-224	-6	7	1	204	-224										
11	0	247	-243		-9	10	6	92	95	-10	13	0	36	41	-13	16	0	13	-14	-5	7	1	93	100	-5	7	1	93	100										
12	0	221	-214		-6	10	6	4	-67	-9	13	0	45	-46	-3	11	0	6	-9	-4	7	1	94	95	-4	7	1	94	95										
13	0	184	-174		-7	10	6	45	-67	-9	13	0	5	3	-11	16	0	16	16	-4	7	1	21	-22	-4	7	1	21	-22										
14	0	180	178		-9	10	0	122	-117	-6	13	0	28	-29	-7	16	0	11	-11	-2	7	1	63	-65	-2	7	1	63	-65										
15	0	51	45		-5	10	0	52	48	-6	13	0	33	27	-9	16	0	8	-7	-3	7	1	133	-133	-3	7	1	133	-133										
16	0	64	-65		-4	10	0	191	186	-6	13	0	93	86	-7	16	0	12	42	0	7	1	188	186	0	7	1	188	186										
17	0	29	255		-3	10	0	64	-64	-6	13	0	20	-17	-9	16	0	42	-10	-7	8	1	79	80	-7	8	1	79	80										
18	0	58	82		-2	10	0	18	-16	-7	13	0	33	-36	-3	16	0	23	-25	-5	8	1	57	-63	-5	8	1	57	-63										
19	0	139	-133		-1	10	0	8	-4	-7	13	0	21	-21	-11	17	0	14	-17	-5	8	1	151	-152	-5	8	1	151	-152										
20	0	32	33		-10	11	0	34	43	-8	13	0	56	51	-10	17	0	16	-17	-4	8	1	43	44	-4	8	1	43	44										
21	0	66	7	103	-176	-9	11	0	10	-13	0	18	-19	-19	-7	17	0	24	23	-3	8	1	167	165	-2	8	1	167	165										
22	0	97	-93		-9	11	0	6	-62	-13	14	0	18	-19	-23	-6	17	0	23	-23	-2	8	1	26	27	-2	8	1	26	27									
23	0	28	-22		-7	11	0	58	-61	-12	14	0	21	-23	-37	0	1	324	312	-1	6	1	146	-144	-1	6	1	146	-144										
24	0	199	197		-5	11	0	52	47	-10	14	0	35	37	-7	1	2	117	94	0	8	1	112	110	-8	8	1	112	110										
25	0	28	-26		-4	11	0	47	-63	-9	14	0	30	-31	-1	2	1	206	212	-8	9	1	26	29	-8	9	1	26	29										
26	0	26	23		-4	11	0	47	-63	-9	14	0	30	-31	-1	2	1	115	107	-7	9	1	27	24	-7	9	1	27	24										
27	0	35	32		-2	11	0	21	-25	-6	14	0	18	-19	-2	3	1	145	147	-6	9	1	17	-14	-6	9	1	17	-14										
28	0	43	-66		-2	11	0	15	-11	-4	14	0	21	16	0	3	1	308	-360	-9	9	1	13	-11	-9	9	1	13	-11										
29	0	135	145		-9	11	0	56	-66	-3	14	0	27	-26	-3	4	1	145	147	-9	9	1	13	-11	-9	9	1	13	-11										
30	0	55	8	9	-10	12	0	41	-44	-2	14	0	22	-23	-2	4	1	231	-220	-3	9	1	49	50	-3	9	1	49	50										
31	0	111	-110		-11	12	0	41	-44	-2	14	0	22	-23	-2	4	1	231	-220	-3	9	1	49	50	-3	9	1	49	50										
32	0	132	-131		-10	12	0	13	-12	-14	15	0	33	-38	-1	4	1	98	87	-2	9	1	77	-73	-2	9	1	77	-73										
33	0	90	-95		-9	12	0	33	-38	-1	14	15	0	22	24	0	4	1	59	-53	-1	9	1	82	78	-1	9	1	82	78									

PAGE 2

PGF3M

SIL33N50J

STRUCTURE FACTORS FOR

AND CALCULATED

GATEWAY

M	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	H	K	L	LOFD	LOFC	M	K	L	LOFD	LOFC
0	9	1	62	61	-3	13	1	24	-24	-1	15	1	12	12	-1	6	2	110	101
-8	10	1	92	-14	-7	13	1	60	60	-13	16	1	16	-15	0	7	2	16	-1
-8	10	1	92	-01	-13	16	1	4	10	-13	16	1	17	-12	0	6	2	126	131
-7	10	1	97	-04	-2	13	1	10	-11	-11	16	1	14	15	-5	7	2	05	64
-6	10	1	110	116	-2	13	1	74	-73	-10	16	1	27	-25	-4	7	2	20	20
-5	10	1	126	27	-2	13	1	97	95	-9	16	1	5	3	-4	3	7	143	-150
-4	10	1	13	-14	-1	13	1	15	-13	-6	16	1	21	21	-2	7	2	22	20
-3	10	1	73	-75	0	13	1	13	14	-6	16	1	34	34	-1	7	2	16	-14
-2	10	1	69	-64	-13	16	1	15	17	-4	16	1	12	9	0	7	2	25	-24
-1	10	1	72	67	-12	16	1	32	30	-3	16	1	34	37	-7	8	2	21	20
0	10	1	13	-11	-11	16	1	25	27	-10	17	1	33	-31	0	8	2	107	-111
-10	11	1	13	-13	-10	16	1	15	-14	-6	17	1	16	18	-5	8	2	8	6
-9	11	1	5	-7	-9	16	1	50	-54	-7	17	1	13	14	-4	8	2	74	83
-8	11	1	15	14	-7	16	1	50	48	-7	17	1	8	7	-3	8	2	93	94
-7	11	1	10	11	-7	16	1	12	44	0	0	2	60	-636	-2	8	2	65	72
-6	11	1	54	-37	-5	16	1	40	-41	0	1	2	60	54	-1	8	2	187	-171
-5	11	1	33	-32	-5	16	1	44	51	-1	2	2	166	99	0	8	2	16	17
-4	11	1	89	67	-4	16	1	9	-5	-1	2	2	203	196	-7	9	2	83	75
-3	11	1	13	-13	-3	16	1	21	-19	-2	3	2	21	-18	-7	9	2	48	-47
-2	11	1	17	22	-2	16	1	29	-26	-1	3	2	324	-308	-6	9	2	122	-128
-1	11	1	53	-49	-1	16	1	12	-13	0	3	2	43	-34	-5	9	2	63	45
0	11	1	97	-31	0	16	1	22	24	-3	4	2	157	154	-3	9	2	52	-13
-11	12	1	97	-73	-13	16	1	22	7	-3	4	2	122	-117	-3	9	2	36	-39
-10	12	1	97	93	-12	16	1	32	-31	-1	4	2	13	-13	-1	9	2	60	64
-9	12	1	12	10	-10	16	1	14	13	0	4	2	141	132	-1	9	2	16	14
-8	12	1	6	6	-10	16	1	39	46	-4	5	2	159	-156	0	9	2	16	14
-7	12	1	51	-2	-7	16	1	14	13	-3	5	2	163	172	-9	10	2	8	7
-6	12	1	19	17	-3	16	1	14	-11	-7	5	2	152	145	-7	10	2	40	39
-5	12	1	27	47	-7	16	1	46	-46	-1	5	2	132	126	-7	10	2	66	64
-4	12	1	27	-27	-6	16	1	34	32	0	5	2	132	-134	-5	10	2	37	-30
-3	12	1	44	40	-5	16	1	31	23	-5	6	2	52	54	-5	10	2	140	-142
-2	12	1	7	7	-4	16	1	11	8	-3	6	2	182	-175	-3	10	2	49	22
-11	13	1	14	-14	-3	16	1	17	0	-3	6	2	74	-66	-2	10	2	13	12
-9	13	1	52	-53	-5	16	1	10	-10	-5	6	2	74	-66	-2	10	2	13	12

PAGE 3

PS/3M

SIGNAL3MPS3

FTP

STRUCTURE FACTORS

OBSERVED AND CALCULATED

H	K	L	LOFC	IFFC	H	K	L	LOFC	IFFC	H	K	L	LOFC	IFFC	H	K	L	LOFC	IFFC	H	K	L	LOFC	IFFC	
-3	13	2	24	30	0	3	3	3	15	-4	9	3	14	13	-11	13	3	11	11	-2	3	4	4	12	11
-2	13	2	17	15	-3	4	3	3	64	-4	9	3	8	31	-9	13	3	35	37	-1	3	4	4	130	133
-1	13	2	17	-42	-3	4	3	3	97	-3	9	3	32	-31	-5	13	3	35	37	-1	0	4	4	10	7
0	13	2	15	-42	-1	4	3	3	53	-3	9	3	48	47	-7	13	3	46	-43	-3	4	4	4	72	-66
-12	14	2	15	47	-1	4	3	3	34	-1	9	3	32	-50	-5	13	3	6	7	-2	4	4	4	54	55
-13	14	2	21	25	-4	4	3	3	14	0	9	3	40	-39	-5	13	3	50	52	-2	4	4	4	5	5
-11	14	2	22	-33	-2	4	3	3	222	-3	10	3	10	11	-1	13	3	42	-39	0	4	4	4	22	-16
-9	14	2	27	20	-2	4	3	3	11	-6	10	3	55	59	-1	13	3	10	10	-3	5	4	4	76	73
-9	14	2	4	4	-1	4	3	3	-191	-7	10	3	67	-74	-12	14	3	20	-23	-2	5	4	4	79	-79
-7	14	2	15	10	-5	4	3	3	55	-6	10	3	74	-74	-12	14	3	13	-15	-1	5	4	4	62	-65
-5	14	2	23	25	-5	4	3	3	16	-6	10	3	17	-17	-14	14	3	13	10	-1	5	4	4	65	-64
-4	14	2	16	-15	-4	4	3	3	91	-4	10	3	12	10	-10	14	3	36	36	-5	6	4	4	19	18
-3	14	2	22	-24	-2	4	3	3	54	-2	10	3	47	47	-9	14	3	34	-34	-4	6	4	4	25	-26
-2	14	2	19	40	-2	4	3	3	23	-2	10	3	42	44	-7	14	3	7	6	-3	6	4	4	61	62
-2	14	2	31	33	-1	4	3	3	-9	-1	10	3	47	-44	-7	14	3	7	6	-2	6	4	4	32	31
-13	15	2	20	-21	0	4	3	3	7	-3	10	3	8	7	-6	14	3	29	-28	-1	6	4	4	47	-49
-12	15	2	10	10	-6	4	3	3	131	-10	11	3	14	9	-6	14	3	34	37	-2	6	4	4	32	31
-11	15	2	21	31	-5	4	3	3	62	-7	11	3	15	-12	-3	14	3	14	12	0	6	4	4	9	10
-9	15	2	53	-51	-7	4	3	3	-54	-7	11	3	10	-7	-2	14	3	21	22	0	6	4	4	65	-65
-7	15	2	22	24	-2	4	3	3	11	-6	11	3	38	37	-1	14	3	8	10	-5	7	4	4	32	-32
-6	15	2	22	24	-2	4	3	3	33	-5	11	3	21	21	-11	14	3	19	-21	-3	7	4	4	13	11
-6	15	2	22	24	-2	4	3	3	36	-5	11	3	56	-58	-11	15	3	10	-10	-3	7	4	4	72	71
-6	15	2	22	24	-2	4	3	3	80	-5	11	3	3	3	-10	15	3	32	-34	-2	7	4	4	9	9
-4	15	2	22	24	-2	4	3	3	79	-4	11	3	15	15	-10	15	3	11	-9	-1	7	4	4	11	11
-4	15	2	29	-31	-7	4	3	3	-53	-3	11	3	15	-15	-8	15	3	30	35	-7	6	4	4	22	-25
-2	15	2	15	16	-7	4	3	3	33	-3	11	3	34	34	-8	15	3	29	-24	-6	6	4	4	37	30
-11	16	2	4	7	-5	4	3	3	37	-4	11	3	64	64	-7	15	3	22	-24	-5	6	4	4	7	7
-10	16	2	15	15	-5	4	3	3	14	-11	12	3	52	52	-7	15	3	22	-24	-5	6	4	4	40	40
-9	16	2	10	9	-4	4	3	3	64	-10	12	3	60	-64	-7	15	3	10	-9	-3	6	4	4	51	-50
-9	16	2	10	9	-4	4	3	3	24	-7	12	3	5	-6	-2	15	3	6	9	-3	6	4	4	40	40
-7	16	2	36	-36	-2	4	3	3	101	-4	12	3	37	35	-2	15	3	258	250	-3	6	4	4	36	36
-7	16	2	17	10	-1	4	3	3	17	-5	12	3	10	-33	0	16	4	37	-22	-1	6	4	4	64	64
0	1	3	147	-143	-3	4	3	3	77	-4	12	3	31	19	0	17	4	37	-38	-1	6	4	4	64	64
0	2	3	133	-133	-3	4	3	3	70	-4	12	3	19	19	0	17	4	37	-38	-1	6	4	4	64	64
-2	2	3	13	-13	-7	4	3	3	-18	-2	12	3	32	-32	-2	16	4	74	-80	-1	6	4	4	34	-40

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR										SIGNAL:03		P6/3M		PAGE 4	
H	K	L	LOFC	H	K	L	LOFC	H	K	L	LOFC	H	K	L	LOFC
-7	9	4	23	-4	12	4	23	-1	3	5	16	-4	8	8	96
-6	9	4	27	-7	12	4	37	0	3	5	04	-3	8	8	14
-5	9	4	40	-6	12	4	14	-3	4	5	36	-2	8	8	26
-4	9	4	30	-2	12	4	13	-2	4	5	26	-1	8	8	49
-3	9	4	20	-4	12	4	14	-1	4	5	19	0	8	8	30
-2	9	4	35	-3	12	4	19	0	4	5	14	-8	9	8	23
0	9	4	10	-2	12	4	13	-1	4	5	6	-3	9	8	29
-9	10	4	40	-1	12	4	14	-12	5	5	96	-2	9	8	30
-7	10	4	23	0	12	4	34	-7	5	5	26	-1	9	8	31
-6	10	4	48	-11	13	4	15	-14	1	5	74	-6	10	8	22
-5	10	4	24	-12	13	4	14	12	0	5	25	-7	10	8	21
-4	10	4	74	-10	13	4	19	21	-5	6	7	-7	10	8	24
-3	10	4	11	-7	13	4	25	-74	-3	6	38	-7	10	8	29
0	10	4	0	-7	13	4	16	-16	-3	6	9	-5	10	8	20
-10	11	4	25	-5	13	4	14	1	6	5	37	-3	10	8	22
-7	11	4	25	-4	13	4	45	44	-1	6	5	-3	10	8	28
-6	11	4	21	-22	13	4	19	-11	0	6	5	-10	11	8	13
-5	11	4	19	-19	-2	13	4	12	-5	7	26	-5	11	8	11
-4	11	4	11	-20	-11	14	4	23	-4	7	5	-4	11	8	14
-3	11	4	43	-11	14	4	43	23	-3	7	5	-4	11	8	18
-2	11	4	43	-11	14	4	13	-16	-3	7	5	-4	11	8	22
-1	11	4	5	-5	14	4	15	-16	-1	7	5	-4	11	8	17
0	11	4	31	-4	14	4	10	18	0	7	5	-3	12	8	40
-11	12	4	24	-3	14	4	10	18	-7	8	5	-5	12	8	29
-10	12	4	10	0	1	5	54	55	-5	8	5	-3	12	8	21
-9	12	4	15	-16	0	1	44	47	-6	8	5	-3	12	8	13

SIGALBNDU3 P6/3M

DEVIATIONS GREATER THAN 2 SIGMA

H	K	L	FC	FC	D/SIGMA
0	1	0	12.04	11.11	2.35
-2	3	0	2.55	.86	5.06
-1	3	0	43.02	45.59	4.22
0	3	0	18.36	14.73	3.77
-1	5	0	10.45	17.43	2.43
-6	6	0	15.44	16.51	2.36
-1	6	0	22.98	22.05	2.22
-6	9	0	17.87	16.48	2.61
-6	10	0	12.55	11.16	2.34
0	1	1	32.30	31.17	2.67
-1	2	1	11.71	9.50	2.65
-1	3	1	11.52	16.65	2.09
-2	4	1	23.11	21.74	2.69
-3	5	1	36.00	42.49	0.44
-3	7	1	20.80	22.44	4.91
-11	12	1	8.18	7.33	2.00
0	2	2	20.27	19.03	2.99
-1	3	2	32.36	30.77	3.32
0	3	2	4.31	3.44	2.08
-3	5	2	10.31	17.24	2.24
-3	6	2	16.24	17.44	2.16
-1	6	2	11.02	16.34	2.26
-1	4	2	15.70	17.07	3.32
-2	7	2	1.29	.11	2.35

[illegible]

AGE	FC	FD	FE	FF	FG	FH	FI	FJ	FK	FL	FM	FN	FO	FP	FQ	FR	FS	FT	FU	FO
1	17	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
2	21	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
3	25	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
4	29	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9
5	33	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13
6	37	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17
7	41	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21
8	45	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25
9	49	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29
10	53	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33
11	57	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37
12	61	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41
13	65	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45
14	69	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49
15	73	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53
16	77	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57
17	81	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61
18	85	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65
19	89	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69
20	93	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73
21	97	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77
22	101	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81
23	105	103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85
24	109	107	106	105	104	103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89
25	113	111	110	109	108	107	106	105	104	103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93

DEVIATIONS FROM -40, 2, 10, 12									
Y	X	L	FU	EC	F	X	FU	H	EC
0	4	7	11	9	-1	9	12	0	10
1	4	7	16	17	0	9	9	0	10
2	4	7	17	17	-3	9	9	-1	10
3	4	7	17	17	-3	9	9	0	10
4	4	7	17	17	-3	9	9	0	10

- 216 -

DEVIATIONS FROM -40, 2, 10, 12									
Y	X	L	FU	EC	F	X	FU	H	EC
0	4	7	11	9	-1	9	12	0	10
1	4	7	16	17	0	9	9	0	10
2	4	7	17	17	-3	9	9	-1	10
3	4	7	17	17	-3	9	9	0	10
4	4	7	17	17	-3	9	9	0	10

PAGE 1

OBSERVED AND CALCULATED DIFFERENCE FACTOR, FOR A-SING P31C

OBSERVED AND CALCULATED DIFFERENCE FACTOR, FOR A-SING P31C				PAGE 1			
H	K	L	IOFC	H	K	L	IOFC
0	1	0	157 126	1	10	1	174 172
1	1	0	261 331	-5	11	1	72 21
-1	1	0	376 331	-4	11	1	274 286
0	2	0	366 321	-3	11	1	50 53
1	2	0	504 334	-2	11	1	124 131
2	2	0	246 334	-1	11	1	47 60
-1	1	0	674 326	0	11	1	60 65
0	3	0	674 326	-5	12	1	61 66
1	3	0	674 326	-4	12	1	76 82
2	3	0	174 326	-3	12	1	161 177
3	3	0	634 319	0	0	2	300 368
-2	4	0	254 265	0	1	2	494 494
-1	4	0	254 265	1	1	2	255 198
0	4	0	44 57	-1	2	2	133 125
1	4	0	146 120	0	2	2	358 378
2	4	0	434 222	1	2	2	233 234
3	4	0	434 222	2	2	2	371 323
-2	5	0	411 264	-1	3	2	78 40
-1	5	0	146 114	0	3	2	64 71
0	5	0	146 114	1	3	2	127 132
1	5	0	174 117	2	3	2	553 524
2	5	0	174 117	3	3	2	173 152
3	5	0	174 117	-2	4	2	565 568
-2	6	0	174 117	-1	4	2	148 142
-1	6	0	174 117	0	4	2	92 87
0	6	0	174 117	1	4	2	459 470
1	6	0	174 117	2	4	2	170 141
2	6	0	174 117	3	4	2	107 106
-1	6	0	174 117	4	4	2	491 497
0	6	0	174 117	-2	5	2	461 466
1	6	0	174 117	-1	5	2	380 329
2	6	0	174 117	0	5	2	220 220
3	6	0	174 117	1	5	2	263 272
4	6	0	174 117	2	5	2	150 154

[illegible]

H	K	L	IOFL	IOFC	H	K	L	IOFL	IOFC	H	K	L	IOFL	IOFC	H	K	L	IOFL	IOFC
-3	9	4	151	174	-1	6	9	111	103	-1	3	6	137	141	-2	3	6	201	211
-2	9	4	193	232	0	6	9	92	95	0	3	6	177	197	-1	8	6	96	91
-2	1	4	36	59	1	6	9	103	105	1	6	7	67	67	0	8	6	51	48
0	9	4	37	55	2	4	5	102	142	2	3	6	254	293	1	8	6	43	25
1	9	4	127	136	3	6	9	94	93	4	3	6	112	94	-4	9	6	89	93
-5	10	4	174	196	4	6	9	118	125	-2	4	6	319	302	-3	9	6	94	39
-4	10	4	129	106	-3	7	9	103	103	-1	4	6	117	110	-2	9	6	65	47
-3	10	4	171	195	-2	7	9	93	45	0	4	6	62	94	0	1	7	102	101
-2	10	4	85	92	-1	7	9	62	52	1	4	6	251	234	0	2	7	168	164
-1	10	4	114	116	0	7	9	140	140	2	4	6	107	85	1	2	7	78	80
0	10	4	39	43	1	7	9	244	297	3	4	6	101	96	-1	3	7	94	77
-5	11	4	87	107	2	7	9	98	94	4	4	6	268	286	0	3	7	317	316
-4	11	4	124	135	3	7	9	63	63	-2	5	6	164	143	1	3	7	111	109
-3	11	4	91	91	-1	7	9	137	137	-1	5	6	163	170	2	3	7	169	174
0	11	4	12	24	-2	6	9	136	134	0	5	6	108	99	-1	4	7	169	159
0	2	9	229	227	-1	6	9	261	274	1	5	6	201	217	0	4	7	38	35
-1	2	9	313	331	0	6	9	26	31	2	5	6	69	105	1	4	7	124	109
-1	0	3	294	308	1	6	9	43	95	3	4	6	69	37	2	4	7	125	121
1	3	9	59	96	2	6	9	37	26	4	5	6	65	65	3	4	7	30	25
2	3	9	271	272	-4	4	9	91	96	-3	6	6	157	147	-2	5	7	161	148
-1	4	9	116	118	-3	4	9	67	61	-1	6	6	159	158	-1	5	7	182	180
-1	4	9	62	47	-1	5	9	145	134	0	6	6	70	34	0	5	7	49	54
1	4	9	274	271	0	6	9	42	63	1	6	6	126	136	1	5	7	135	135
2	4	9	174	173	-4	10	9	95	106	2	6	6	60	34	2	5	7	42	46
3	4	9	124	117	-2	10	9	40	75	2	6	6	33	26	-2	6	7	55	48
-2	5	9	273	270	-1	10	9	38	42	-3	7	6	182	186	-1	6	7	120	115
-1	5	9	315	317	0	9	6	377	404	-2	7	6	78	62	0	6	7	160	147
0	5	9	309	299	0	1	6	192	157	-1	7	6	68	63	1	6	7	176	169
1	5	9	171	165	1	6	6	24	23	0	7	6	58	65	2	6	7	63	80
2	5	9	48	48	-1	2	6	109	109	1	7	6	142	146	-3	7	7	70	59
3	5	9	55	52	0	2	6	406	211	2	7	6	140	147	-2	7	7	51	47
4	5	9	40	20	1	2	6	109	177	-4	8	6	142	114	-1	7	7	146	151
-2	6	9	167	165	-3	8	6	163	162	-3	8	6	163	182	0	7	7	106	96

DEVELOPMENTAL FACTORS												PSIC				PAGE 4							
DEVELOPMENTAL FACTORS				PSIC				PAGE 4				DEVELOPMENTAL FACTORS				PSIC				PAGE 4			
H	L	L	L	H	L	L	L	H	L	L	L	H	L	L	L	H	L	L	L	H	L	L	L
0	7	50	-1	0	4	120	101	0	1	10	39	29	64			2	2	10	67				
1	7	173	17	0	5	50	47	1	1	10	54	53	70			-1	3	10	179				
2	7	44	13	0	7	60	45	-1	2	10	70	56	136			0	10	139	136				
3	7	92	25	-2	7	34	24	0	2	10	61	65	123			-2	4	10	162				
-2	7	147	15	0	10	227	192	1	2	10	98	93											

4-2264

DEVELOPMENTAL FACTORS

1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--

Indizierung der Röntgendiagramme der α -SiAlone

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

4,4 Mol Al

2,2 Mol MgO

A	7.8065	ALPHA	+96,0000
B	7.8065	BETA	+96,0000
C	5.6703	GAMMA	+120,0000
V	+299,36017		
D (HRS/)	H	K	L
6.77398	+1	+0	+0
4.34401	+1	+0	+1
3.90314	+1	+1	+0
3.37545	+2	+0	+0
2.90296	+2	+0	+1
2.61304	+1	+0	+2
2.55126	+2	+1	+0
2.32952	+2	+1	+1
2.15765	+2	+0	+2
2.09182	+3	+0	+1
1.81393	+1	+0	+3
1.78414	+3	+1	+1
1.60736	+2	+2	+2
1.52115	+2	+1	+3
1.49515	+3	+2	+1
1.45070	+4	+0	+2
1.42744	+4	+1	+1
1.35193	+3	+2	+2
1.33365	+1	+1	+4

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.8065	PLUS/MINUS	0,01073
B	7.8065	PLUS/MINUS	0,01073
C	5.6703	PLUS/MINUS	0,00777

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

3,6 Mol Al

1,2 Mol MgO

A	7.8095	ALPHA	+96,0000
B	7.8095	BETA	+96,0000
C	5.6794	GAMMA	+120,0000
V	+299,36460		
D (HRS/)	H	K	L
6.74530	+1	+0	+0
4.34275	+1	+0	+1
3.91018	+1	+1	+0
3.37709	+2	+0	+0
2.90296	+2	+0	+1
2.61433	+1	+0	+2
2.55440	+2	+1	+0
2.33097	+2	+1	+1
2.16840	+2	+0	+2
2.09413	+3	+0	+1
1.82410	+1	+0	+3
1.79575	+3	+1	+1
1.60786	+2	+2	+2
1.52911	+2	+1	+3
1.49570	+3	+2	+1
1.45073	+3	+0	+3
1.42743	+4	+1	+1
1.35104	+3	+2	+2
1.33160	+1	+1	+4

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.8095	PLUS/MINUS	0,01449
B	7.8095	PLUS/MINUS	0,01449
C	5.6794	PLUS/MINUS	0,01054

Ausgangsgemisch

100% Si

+ 1g

A	7.7847	ALPHA	+96,0000
B	7.7847	BETA	+96,0000
C	5.6443	GAMMA	+120,0000
V	+296,22482		
D (HRS/)	H	K	L
6.75812	+1	+0	+1
4.32705	+1	+0	+1
3.90016	+1	+1	+0
3.37709	+2	+0	+1
2.90380	+2	+0	+1
2.60146	+1	+0	+2
2.54502	+2	+1	+0
2.32230	+2	+1	+1
2.18411	+1	+1	+2
2.04723	+3	+0	+1
2.16344	+2	+0	+2
2.08838	+3	+0	+1
1.94501	+2	+2	+1
1.89162	+2	+1	+2
1.86381	+3	+1	+1
1.81224	+1	+0	+3
1.77405	+3	+1	+1
1.64206	+2	+0	+3
1.61274	+2	+2	+2
1.51497	+2	+1	+3
1.49063	+3	+2	+1
1.44218	+3	+0	+3

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7847	PLUS/MINUS	0,00760
B	7.7847	PLUS/MINUS	0,00760
C	5.6443	PLUS/MINUS	0,00551

Ausgangsgemisch

50 Mol Si

45 Mol Al

5 Mol MgO

A	7.8020	ALPHA	+96,0000
B	7.8020	BETA	+96,0000
C	5.6834	GAMMA	+120,0000
V	+299,96936		
D (HRS/)	H	K	L
4.35328	+1	+0	+1
3.91714	+1	+1	+0
3.37709	+2	+0	+0
2.91219	+2	+0	+1
2.61604	+1	+0	+2
2.56009	+2	+1	+0
2.33242	+2	+1	+1
2.17339	+2	+0	+2
2.09760	+3	+0	+1
1.78414	+3	+1	+1
1.60786	+2	+2	+2
1.52003	+3	+1	+3
1.49515	+3	+2	+1
1.42744	+4	+1	+1
1.35474	+3	+2	+3
1.34738	+3	+0	+3

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.8020	PLUS/MINUS	0,01240
B	7.8020	PLUS/MINUS	0,01240
C	5.6834	PLUS/MINUS	0,00944

Ausgangsgemisch

30 Mol Si

15 Mol Al

55 Mol MgO

A	7.7774	ALPHA	+90.0000
B	7.7774	BETA	+90.0000
C	5.6540	GAMMA	+120.0000
V	+290.18359		
D(1/0357)	H	K	L
4.32735	+1	+0	+1
3.83757	+1	+1	+0
3.36343	+2	+0	+0
2.89324	+2	+0	+1
2.60329	+1	+0	+2
2.54353	+2	+1	+0
2.32080	+2	+1	+1
2.03723	+3	+0	+1
1.54756	+2	+2	+2
1.51565	+2	+1	+3
1.49137	+3	+2	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7774	PLUS/MINUS	0.000875
B	7.7774	PLUS/MINUS	0.001875
C	5.6540	PLUS/MINUS	0.00036

Ausgangsgemisch

40 Mol Si

45 Mol Al

15 Mol MgO

A	7.7896	ALPHA	+90.0000
B	7.7896	BETA	+90.0000
C	5.6523	GAMMA	+120.0000
V	+297.54478		
D(1/0357)	H	K	L
4.33227	+1	+0	+1
3.84247	+1	+1	+0
3.35721	+2	+0	+0
2.89437	+2	+0	+1
2.61064	+1	+0	+2
2.54353	+2	+1	+0
2.16592	+2	+0	+2
2.00508	+3	+0	+1
1.77445	+3	+1	+1
1.60557	+2	+2	+2
1.52172	+2	+1	+3
1.49249	+3	+2	+1
1.44767	+4	+1	+2
1.42592	+4	+1	+1
1.32334	+1	+1	+4

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7896	PLUS/MINUS	0.01372
B	7.7896	PLUS/MINUS	0.01372
C	5.6523	PLUS/MINUS	0.00947

Ausgangsgemisch

60 Mol Si

35 Mol Al

5 Mol MgO

A	7.7839	ALPHA	+90.0000
B	7.7839	BETA	+90.0000
C	5.6443	GAMMA	+120.0000
V	+296.16723		
D(1/0357)	H	K	L
4.31147	+1	+0	+1
3.92018	+1	+1	+0
3.36968	+2	+0	+0
2.89924	+2	+0	+1
2.60513	+1	+0	+2
2.54353	+2	+1	+0
2.32086	+2	+1	+1
2.16592	+2	+0	+2
2.08838	+3	+0	+1
1.89905	+2	+1	+2
1.60083	+2	+2	+2
1.51442	+2	+1	+3
1.48975	+3	+2	+1
1.44215	+3	+0	+3
1.42406	+4	+1	+1
1.35588	+3	+2	+2
1.32550	+1	+1	+4

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7839	PLUS/MINUS	0.01291
B	7.7839	PLUS/MINUS	0.01291
C	5.6443	PLUS/MINUS	0.00936

Ausgangsgemisch

100% Si

A	7.7969	ALPHA	+90.0000
B	7.7969	BETA	+90.0000
C	5.6596	GAMMA	+120.0000
V	+297.96366		
D(1/0357)	H	K	L
6.09452	+1	+0	+0
4.33751	+1	+0	+1
3.00864	+1	+1	+0
2.90067	+2	+0	+1
2.61054	+1	+0	+2
2.55650	+2	+1	+0
2.16840	+2	+0	+2
2.09067	+3	+1	+1
1.45353	+3	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7969	PLUS/MINUS	0.02522
B	7.7969	PLUS/MINUS	0.02522
C	5.6596	PLUS/MINUS	0.01130

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

6,7 Mol Al

3,3 Mol MgO

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

2,9 Mol Al

1,4 Mol MgO

A	7.7728	ALPHA	+90.0000
B	7.7728	BETA	+90.0000
C	5.6692	GAMMA	+120.0000
V	+298.15715		
D(1085/)	H	K	L
6.74530	+1	+0	+0
4.35328	+1	+0	+1
3.90964	+1	+1	+0
3.36968	+2	+0	+0
2.90296	+2	+0	+1
2.62175	+1	+0	+2
2.54753	+2	+1	+0
2.32374	+2	+1	+1
2.16592	+2	+0	+2
2.09608	+3	+0	+1
1.60593	+2	+2	+2
1.52342	+2	+1	+3
1.44461	+3	+2	+1
1.44568	+3	+0	+3
1.42309	+4	+1	+1
1.36104	+3	+2	+2
1.32996	+1	+1	+4

A	7.8043	ALPHA	+90.0000
B	7.8043	BETA	+90.0000
C	5.6650	GAMMA	+120.0000
V	+298.00559		
D(1085/)	H	K	L
4.35328	+1	+0	+1
3.91714	+1	+1	+0
3.37909	+2	+0	+0
2.90296	+2	+0	+1
2.61433	+1	+0	+2
2.54953	+2	+1	+0
2.32563	+2	+1	+1
2.17090	+2	+0	+2
2.09182	+3	+0	+1
1.60593	+2	+2	+2
1.52115	+2	+1	+3
1.49461	+3	+2	+1
1.44768	+3	+0	+3
1.42744	+4	+1	+1
1.36104	+3	+2	+2
1.32956	+1	+1	+4

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.7728	PLUS/MINUS	0.01551
B	7.7728	PLUS/MINUS	0.01551
C	5.6692	PLUS/MINUS	0.01128

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.8043	PLUS/MINUS	0.01174
B	7.8043	PLUS/MINUS	0.01174
C	5.6650	PLUS/MINUS	0.00957

Ausgangsgemisch

40 Mol Si

45 Mol Al

15 Mol MgO

A	7.8010	ALPHA	+90.0000
B	7.8010	BETA	+90.0000
C	5.6939	GAMMA	+120.0000
V	+300.08019		
D(1085/)	H	K	L
4.35328	+1	+0	+1
2.90967	+2	+0	+1
2.61804	+1	+0	+2
2.55480	+2	+1	+0
2.17339	+2	+0	+2
2.09413	+3	+0	+1
1.61172	+2	+2	+2
1.52455	+2	+1	+3
1.49678	+3	+2	+1
1.42502	+4	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.8010	PLUS/MINUS	0.01052
B	7.8010	PLUS/MINUS	0.01052
C	5.6939	PLUS/MINUS	0.00778

Indizierung der Pulveraufnahmen der B'-Sialon-
préparats

Si_{4.80}Al_{0.72}O_{7.28} 2θ = 20.5, 21.1, 21.4

Si_{2.40}Al_{0.36}O_{3.64} 2θ = 4.43, 2.85, 1.72

A	7.6213	ALPHA	+90.0000
B	7.6213	BETA	+90.0000
C	2.9181	GAMMA	+120.0000
V	+140.07547		

D(1/085/)	H	K	L	(1/085/)
6.63212	+1	+0	+0	1.79264
3.43955	+1	+1	+0	3.31083
3.29329	+2	+0	+0	3.30032
2.65718	+1	+0	+1	2.66666
2.49134	+1	+1	+0	2.49441
2.31370	+1	+1	+1	2.31554
2.19213	+2	+0	+1	2.19503
1.99274	+2	+2	+0	1.99544
1.83910	+3	+1	+0	1.83069
1.79820	+3	+0	+1	1.79524
1.59927	+2	+2	+1	1.59501
1.55060	+3	+1	+1	1.55039
1.51553	+3	+2	+0	1.51142
1.49781	+0	+0	+2	1.49777
1.44067	+4	+1	+0	1.44038
1.34319	+3	+2	+1	1.34364
1.29145	+4	+1	+1	1.29238

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6213	PLUS/MINUS	0.00187
B	7.6213	PLUS/MINUS	0.00119
C	2.9181	PLUS/MINUS	0.00455

Si_{4.80}Al_{0.72}O_{7.28} 2θ = 20.5, 21.1, 21.4

A	7.6342	ALPHA	+90.0000
B	7.6342	BETA	+90.0000
C	2.9299	GAMMA	+120.0000
V	+140.04621		

D(1/085/)	H	K	L	(1/085/)
6.61373	+1	+0	+0	1.79149
3.43955	+1	+1	+0	3.31083
3.30528	+2	+0	+0	3.30374
2.64253	+1	+0	+1	2.64977
2.49495	+2	+1	+0	2.50011
2.32144	+1	+1	+1	2.32274
2.19359	+2	+0	+1	2.19444
1.99365	+2	+2	+0	1.99544
1.83441	+3	+1	+0	1.83486
1.79250	+3	+0	+1	1.79274
1.59920	+2	+2	+1	1.59966
1.55053	+3	+1	+1	1.55080
1.51177	+3	+2	+0	1.51188
1.46755	+0	+0	+2	1.46702
1.44465	+4	+1	+0	1.44484
1.34923	+3	+2	+1	1.34775
1.29402	+4	+1	+1	1.29421

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6342	PLUS/MINUS	0.00319
B	7.6342	PLUS/MINUS	0.00314
C	2.9299	PLUS/MINUS	0.00310

A	7.6188	ALPHA	+90.0000
E	7.6188	BETA	+90.0000
C	2.9181	GAMMA	+120.0000
V	+146.69115		

D(1/085/)	H	K	L	(1/111/)
6.61978	+1	+0	+0	6.59805
3.40955	+1	+1	+0	3.36025
3.30227	+2	+0	+0	3.29002
2.66911	+1	+0	+1	2.66875
2.49468	+2	+1	+0	2.49393
2.31656	+1	+1	+1	2.31652
2.18470	+2	+0	+1	2.18574
1.99279	+2	+2	+0	1.99474
1.83010	+3	+1	+0	1.82907
1.75698	+3	+0	+1	1.75637
1.59640	+2	+2	+1	1.59590
1.55001	+3	+1	+1	1.55034
1.51330	+3	+2	+0	1.51270
1.45883	+0	+0	+2	1.45710
1.43970	+4	+1	+0	1.43531

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6188	PLUS/MINUS	0.00786
B	7.6188	PLUS/MINUS	0.00768
C	2.9181	PLUS/MINUS	0.00274

Si_{5.16}Al_{0.55}O_{6.29} 2θ = 6.10, 1.90

A	7.6334	ALPHA	+90.0000
B	7.6334	BETA	+90.0000
C	2.9299	GAMMA	+120.0000
V	+146.04621		

D(1/085/)	H	K	L	(1/085/)
6.61378	+1	+0	+0	6.61308
3.82571	+1	+1	+0	3.41922
3.30528	+2	+0	+0	3.30754
2.67665	+1	+0	+1	2.67492
2.50140	+2	+1	+0	2.50026
2.32519	+1	+1	+1	2.32477
2.19359	+2	+0	+1	2.19315
1.90655	+2	+2	+0	1.90641
1.83527	+3	+1	+0	1.83464
1.76250	+3	+0	+1	1.76133
1.60147	+2	+2	+1	1.59971
1.55237	+3	+1	+1	1.55068
1.51177	+3	+2	+0	1.51170
1.46439	+0	+0	+2	1.46447
1.44305	+4	+1	+0	1.44353
1.34923	+3	+2	+1	1.34750
1.29447	+4	+1	+1	1.29440

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6334	PLUS/MINUS	0.00454
B	7.6334	PLUS/MINUS	0.00454
C	2.9299	PLUS/MINUS	0.00250

Si_{5.22}Al_{0.27}¹¹Fe_{0.51}¹⁵5.68¹⁰2.32

A	7.6455	ALPHA	+90.0000
B	7.6455	BETA	+90.0000
C	2.9367	GAMMA	+120.0000
V	+148.66726		
D(/FBS/)	H	K	L
6.61978	+1	+0	+0
3.82165	+1	+1	+0
3.30528	+2	+0	+0
2.68465	+1	+0	+1
2.50309	+2	+1	+0
2.32807	+1	+1	+1
2.19742	+2	+0	+1
1.91032	+2	+2	+0
1.83614	+3	+1	+0
1.76467	+3	+0	+1
1.60274	+2	+2	+1
1.55712	+3	+1	+1
1.51040	+3	+2	+1
1.46316	+0	+0	+2
1.44468	+4	+1	+0

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6455	PLUS/MINUS	0.00390
B	7.6455	PLUS/MINUS	0.00390
C	2.9367	PLUS/MINUS	0.00151

Si_{4.51}Al_{1.27}¹¹1.17¹⁰1.14¹⁰1.36

A	7.6486	ALPHA	+90.0000
B	7.6486	BETA	+90.0000
C	2.9394	GAMMA	+120.0000
V	+148.91665		
D(/FBS/)	H	K	L
6.63212	+1	+0	+0
3.83384	+1	+1	+0
3.31432	+2	+0	+0
2.68660	+1	+0	+1
2.50140	+2	+1	+0
2.32952	+1	+1	+1
2.20127	+2	+0	+1
1.91221	+2	+2	+0
1.83787	+3	+1	+0
1.76646	+3	+0	+1
1.60274	+2	+2	+1
1.55832	+3	+1	+1
1.51890	+3	+2	+0
1.46914	+0	+0	+2
1.44468	+4	+1	+0

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6486	PLUS/MINUS	0.00714
B	7.6486	PLUS/MINUS	0.00714
C	2.9394	PLUS/MINUS	0.00275

Si_{4.32}Al_{1.37}¹⁰0.20¹¹5.96¹⁰2.04

A	7.6518	ALPHA	+90.0000
B	7.6518	BETA	+90.0000
C	2.9451	GAMMA	+120.0000
V	+149.33527		
D(/FBS/)	H	K	L
6.63212	+1	+0	+0
3.81357	+1	+1	+0
3.31130	+2	+0	+0
2.67722	+1	+0	+1
2.50309	+2	+1	+0
2.19870	+2	+0	+1
1.90937	+2	+1	+1
1.83441	+3	+1	+0
1.76040	+3	+0	+1
1.60402	+2	+2	+1
1.56191	+3	+1	+1
1.52103	+3	+2	+0
1.47227	+0	+0	+2
1.44714	+4	+1	+0
1.35077	+3	+2	+1
1.24531	+4	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6518	PLUS/MINUS	0.00912
B	7.6518	PLUS/MINUS	0.00912
C	2.9451	PLUS/MINUS	0.00311

Si_{4.70}Al_{1.27}¹¹0.03¹¹6.23¹⁰1.77

A	7.6626	ALPHA	+90.0000
B	7.6626	BETA	+90.0000
C	2.9433	GAMMA	+120.0000
V	+149.66748		
D(/FBS/)	H	K	L
6.63212	+1	+0	+0
3.83792	+1	+1	+0
3.32038	+2	+0	+0
2.69445	+1	+0	+1
2.50766	+2	+1	+0
2.33679	+1	+1	+1
2.20513	+2	+0	+1
1.91566	+2	+2	+1
1.84048	+3	+1	+1
1.76965	+3	+0	+1
1.60529	+2	+2	+1
1.56071	+3	+1	+1
1.52115	+0	+2	+0
1.47018	+0	+0	+2
1.44768	+4	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6626	PLUS/MINUS	0.00724
B	7.6626	PLUS/MINUS	0.00724
C	2.9433	PLUS/MINUS	0.00311

Si_{3,20}Al_{2,65}Fe_{0,22}4,74⁰3,26

Si_{2,47}Al_{3,53}4,52⁰3,31⁰0,17

A	7.6847	ALPHA	+90.0000	
B	7.6847	BETA	+90.0000	
C	2.9458	GAMMA	+120.0000	
V	+153.65745			
D(GBS/)	H	K	L	D(BER/)
6.65694	+1	+0	+0	6.65694
3.84423	+1	+1	+0	3.84423
3.32750	+2	+0	+0	3.32750
2.69274	+1	+0	+1	2.69274
2.51540	+2	+1	+0	2.51540
2.20869	+2	+0	+1	2.20869
1.91291	+2	+1	+1	1.91291
1.77210	+3	+0	+1	1.77210
1.66620	+2	+2	+1	1.66620
1.52679	+3	+2	+1	1.52679
1.47292	+4	+1	+2	1.47292
1.45227	+4	+1	+1	1.45227

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7,6847	PLUS/MINUS	0,00795
B	7,6847	PLUS/MINUS	0,00795
C	2,9458	PLUS/MINUS	0,00315

A	7,6885	ALPHA	+90,0000	
B	7,6885	BETA	+90,0000	
C	2,9822	GAMMA	+120,0000	
V	+152,66509			
D(GBS/)	H	K	L	D(BER/)
6,65694	+1	+0	+0	6,65840
3,85021	+1	+1	+0	3,84423
3,32646	+2	+0	+0	3,32920
2,71829	+1	+0	+1	2,72163
2,51837	+2	+1	+0	2,51664
2,35890	+1	+1	+1	2,35629
2,22203	+2	+0	+1	2,22130
1,92173	+2	+2	+0	1,92212
1,84660	+3	+1	+0	1,84671
1,77928	+3	+0	+1	1,78048
1,61560	+2	+2	+1	1,61560
1,56915	+3	+1	+1	1,57005
1,52796	+3	+2	+0	1,52754
1,49137	+0	+0	+2	1,49108
1,45373	+4	+0	+1	1,45350

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7,6885	PLUS/MINUS	0,00560
B	7,6885	PLUS/MINUS	0,00560
C	2,9822	PLUS/MINUS	0,00217

Ausgangsgemisch

15 Mol Si

20 Mol Al

65 Mol MgO

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

15,6 Mol Al

7,8 Mol MgO

A	7.6994	ALPHA	+90.0000	
B	7.6994	BETA	+90.0000	
C	2.4880	GAMMA	+120.0000	
V	+153.26447			
D(GBS/)	H	K	L	D(BER/)
6.68195	+1	+0	+0	6.68231
3.85021	+1	+1	+0	3.84495
3.33256	+2	+0	+0	3.33416
2.72231	+1	+0	+1	2.72306
2.51937	+2	+1	+0	2.52134
2.22334	+2	+0	+1	2.22317
1.92557	+2	+1	+1	1.92023
1.85011	+3	+1	+0	1.84466
1.78251	+3	+0	+1	1.78234
1.61560	+2	+2	+1	1.61741
1.57037	+3	+1	+1	1.57103
1.49245	+4	+0	+2	1.49156
1.45475	+4	+1	+0	1.45016
1.35104	+3	+2	+1	1.36126
1.33365	+5	+0	+0	1.33268
1.33957	+4	+1	+1	1.33074

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7,6994	PLUS/MINUS	0,00620
B	7,6994	PLUS/MINUS	0,00620
C	2,9880	PLUS/MINUS	0,00246

A	7.7061	ALPHA	+90.0000	
B	7.7061	BETA	+90.0000	
C	2.9923	GAMMA	+120.0000	
V	+153.88807			
D(GBS/)	H	K	L	D(BER/)
6.68195	+1	+0	+0	6.67371
3.85021	+1	+1	+0	3.84507
3.33256	+2	+0	+0	3.33626
2.73444	+1	+0	+1	2.73032
2.52008	+2	+1	+0	2.52243
2.22728	+2	+0	+1	2.22775
1.92653	+2	+2	+0	1.92054
1.85011	+3	+1	+0	1.85096
1.78739	+3	+0	+1	1.78526
1.61951	+2	+2	+1	1.61904
1.53254	+3	+2	+0	1.53105
1.49515	+0	+0	+2	1.49513
1.45729	+4	+0	+1	1.45721
1.36537	+2	+0	+2	1.36519
1.33407	+5	+0	+0	1.33474
1.30957	+4	+1	+1	1.30447

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7,7061	PLUS/MINUS	0,00635
B	7,7061	PLUS/MINUS	0,00635
C	2,9923	PLUS/MINUS	0,00246

Ausgangsgemisch

15 Mol Si
40 Mol Al
45 Mol MgO

A	7.6829	ALPHA	+90.0000
B	7.6829	BETA	+90.0000
C	2.9581	GAMMA	+120.0000
V	+151.13723		
D(1085/1)	4	K	L
6.63195	+1	+0	6.65255
3.83772	+1	+1	3.84035
3.32342	+2	+0	3.32627
2.70632	+1	+0	2.70244
2.51155	+2	+1	2.51443
2.33047	+1	+1	2.34330
2.21419	+3	+0	2.21752
1.91791	+2	+1	1.91567
1.61172	+2	+2	1.61065
1.52455	+3	+2	1.52625
1.45222	+4	+0	1.45171
1.35868	+3	+2	1.35626
1.30372	+4	+1	1.30314

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6829	PLUS/MINUS	0.01734
B	7.6829	PLUS/MINUS	0.01734
C	2.9581	PLUS/MINUS	0.00608

Ausgangsgemisch

20 Mol Si
20 Mol Al
60 Mol MgO

A	7.6730	ALPHA	+90.0000	
B	7.6730	BETA	+90.0000	
C	2.9677	GAMMA	+120.0000	
V	+151.31675			
D(1085/1)	4	K	L	D(1085/1)
6.65694	+1	+0	+0	6.64502
3.83384	+1	+1	+0	3.83650
3.32338	+2	+0	+0	3.32251
2.70831	+1	+0	+1	2.70977
2.51496	+2	+1	+0	2.51156
2.21159	+2	+0	+1	2.21232
1.84485	+3	+1	+0	1.84300
1.77445	+3	+0	+1	1.77510
1.61237	+2	+2	+1	1.61101
1.52172	+3	+2	+0	1.52447
1.35588	+3	+2	+1	1.35603
1.30372	+4	+1	+1	1.30265

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6730	PLUS/MINUS	0.00814
B	7.6730	PLUS/MINUS	0.00814
C	2.9677	PLUS/MINUS	0.00315

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si
10.0 Mol Al
5.0 Mol MgO

A	7.6772	ALPHA	+90.0000	
B	7.6772	BETA	+90.0000	
C	2.9709	GAMMA	+120.0000	
V	+151.64211			
D(1085/1)	4	K	L	D(1085/1)
6.62694	+1	+0	+0	6.62401
3.84200	+1	+1	+0	3.83558
3.32338	+2	+0	+0	3.32431
2.71429	+1	+0	+1	2.71242
2.51496	+2	+1	+0	2.51494
2.21414	+2	+0	+1	2.21519
1.84335	+3	+1	+0	1.84394
1.77605	+3	+0	+1	1.77634
1.32934	+5	+0	+0	1.32972

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6772	PLUS/MINUS	0.00342
B	7.6772	PLUS/MINUS	0.00342
C	2.9709	PLUS/MINUS	0.00321

Ausgangsgemisch

65 Mol Si
25 Mol Al
10 Mol MgO

A	7.6853	ALPHA	+90.0000	
B	7.6853	BETA	+90.0000	
C	2.9858	GAMMA	+120.0000	
V	+152.72563			
D(1085/1)	4	K	L	D(1085/1)
6.65694	+1	+0	+0	6.65570
3.85432	+1	+1	+0	3.84207
3.33256	+2	+0	+0	3.32705
2.72231	+1	+0	+1	2.72420
2.51155	+2	+1	+0	2.51502
2.22505	+2	+0	+1	2.22634
1.91280	+2	+2	+0	1.92133
1.84660	+3	+1	+0	1.84590
1.78059	+3	+0	+1	1.78078
1.61500	+2	+2	+1	1.61571
1.52455	+3	+2	+0	1.52542
1.49245	+0	+0	+2	1.49267
1.45272	+4	+1	+0	1.45234
1.35466	+3	+2	+1	1.35446
1.33160	+5	+0	+0	1.33114
1.30701	+6	+1	+1	1.30607

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6853	PLUS/MINUS	0.000918
B	7.6853	PLUS/MINUS	0.000918
C	2.9858	PLUS/MINUS	0.00317

Anfangsgemisch

10.0 Mol Si

5.4 Mol Al

2.7 Mol MgO

Ausgangsgemisch

25 Mol Si

20 Mol Al

55 Mol MgO

A	7.6565	ALPHA	+90.0000
B	7.6565	BETA	+90.0000
C	2.9412	GAMMA	+120.0000
V	+149.31766		
O(1/337)	H	K	L
6.61978	+1	+0	+0
3.83384	+1	+1	+0
3.31735	+2	+0	+0
2.68850	+1	+0	+1
2.50478	+2	+1	+0
2.33097	+1	+1	+1
2.20127	+2	+0	+1
1.91221	+2	+2	+0
1.83074	+3	+1	+0
1.76340	+3	+0	+1
1.60524	+2	+2	+1
1.55953	+3	+1	+1
1.51390	+3	+2	+0
1.47122	+0	+0	+2
1.44319	+4	+1	+0
1.35114	+3	+2	+1
1.32334	+5	+0	+0
1.27443	+4	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6565	PLUS/MINUS	0.00761
B	7.6565	PLUS/MINUS	0.00761
C	2.9412	PLUS/MINUS	0.00292

A	7.6747	ALPHA	+90.0000
B	7.6747	BETA	+90.0000
C	2.9612	GAMMA	+120.0000
V	+151.15044		
O(1/337)	H	K	L
6.63212	+1	+0	+0
3.83384	+1	+1	+0
3.32038	+2	+0	+0
2.70032	+1	+0	+1
2.51150	+2	+1	+0
2.34705	+1	+1	+1
2.21159	+2	+0	+1
1.91336	+2	+2	+0
1.84560	+3	+1	+0
1.77124	+3	+0	+1
1.61172	+2	+2	+1
1.52733	+3	+2	+0
1.35459	+3	+2	+1
1.33242	+5	+0	+0
1.30217	+4	+1	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6747	PLUS/MINUS	0.01128
B	7.6747	PLUS/MINUS	0.01128
C	2.9612	PLUS/MINUS	0.00435

Anfangsgemisch

5 Mol Si

25 Mol Al

70 Mol MgO

Ausgangsgemisch

15 Mol Si

40 Mol Al

45 Mol MgO

A	7.6745	ALPHA	+90.0000
B	7.6745	BETA	+90.0000
C	2.9602	GAMMA	+120.0000
V	+150.02762		
O(1/337)	H	K	L
6.668195	+1	+0	+0
3.85021	+1	+1	+0
3.33256	+2	+0	+0
2.70632	+1	+0	+1
2.51837	+2	+1	+0
2.20900	+2	+0	+1
1.77445	+3	+0	+1
1.60914	+2	+0	+1
1.52228	+3	+2	+0

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

7.6745	PLUS/MINUS	0.02078
7.6745	PLUS/MINUS	0.02078
2.9602	PLUS/MINUS	0.00801

A	7.6644	ALPHA	+90.0000
B	7.6644	BETA	+90.0000
C	2.9435	GAMMA	+120.0000
V	+149.99944		
O(1/337)	H	K	L
6.61978	+1	+0	+0
3.81761	+1	+1	+0
3.30928	+2	+0	+0
2.70235	+1	+0	+1
2.50478	+2	+1	+0
2.32374	+1	+1	+1
2.21159	+3	+0	+0
1.35588	+3	+2	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6644	PLUS/MINUS	0.02570
B	7.6644	PLUS/MINUS	0.02570
C	2.9435	PLUS/MINUS	0.00801

Ausgangsgemisch

45 Mol Si

50 Mol Al

5 Mol MgO

A	7.6327	ALPHA	+90.0000
B	7.6327	BETA	+90.0000
C	2.9275	GAMMA	+120.0000
V	+147.70333		

D(/385/)	H	K	L	D(/385/)
6.63212	+1	+0	+0	6.61012
3.81357	+1	+1	+0	3.81635
3.30227	+2	+0	+0	3.30506
2.67491	+1	+0	+1	2.67075
2.49804	+2	+1	+0	2.49839
2.32080	+1	+1	+1	2.32242
2.19359	+2	+0	+1	2.19145
1.90437	+2	+2	+0	1.90218
1.81090	+3	+1	+0	1.83332
1.76329	+3	+0	+1	1.76347
1.53829	+2	+2	+1	1.54551
1.59356	+3	+1	+1	1.55379
1.51721	+3	+2	+0	1.51047
1.46345	+0	+0	+2	1.46377
1.44167	+4	+1	+0	1.44245
1.34696	+3	+2	+1	1.34653
1.29373	+4	+1	+1	1.29391

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7.6327	PLUS/MINUS	0.00850
B	7.6327	PLUS/MINUS	0.00850
C	2.9275	PLUS/MINUS	0.00326

Ausgangsgemisch

10 Mol Si

40 Mol Al

50 Mol MgO

A	7.6294	ALPHA	+90.0000
B	7.6294	BETA	+90.0000
C	2.9352	GAMMA	+120.0000
V	+147.95401		

D(/385/)	H	K	L	D(/385/)
6.61978	+1	+0	+0	6.60722
3.81761	+1	+1	+0	3.81463
3.30328	+2	+0	+0	3.30101
2.63259	+1	+0	+1	2.63440
2.50140	+2	+1	+0	2.49730
2.31942	+1	+1	+1	2.33225
2.19742	+2	+0	+1	2.19423
1.83441	+3	+1	+0	1.83251
1.76447	+3	+0	+1	1.75183
1.51130	+3	+2	+0	1.51590
1.34612	+3	+2	+1	1.34601

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7.6294	PLUS/MINUS	0.01256
B	7.6294	PLUS/MINUS	0.01256
C	2.9352	PLUS/MINUS	0.00443

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

2.9 Mol Al

1.5 Mol MgO

A	7.6419	ALPHA	+90.0000
B	7.6419	BETA	+90.0000
C	2.9363	GAMMA	+120.0000
V	+144.50436		

D(/385/)	H	K	L	D(/385/)
6.63212	+1	+0	+0	6.61408
3.82571	+1	+1	+0	3.82895
3.30227	+2	+0	+0	3.30904
2.66465	+1	+0	+1	2.66402
2.50140	+2	+1	+0	2.50140
2.32663	+1	+1	+1	2.32625
2.19870	+2	+0	+1	2.19630
1.90279	+2	+1	+1	1.90415
1.76329	+3	+0	+1	1.76373
1.34907	+3	+2	+1	1.34667

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7.6419	PLUS/MINUS	0.00945
B	7.6419	PLUS/MINUS	0.00945
C	2.9363	PLUS/MINUS	0.00345

Ausgangsgemisch

5 Mol Si

50 Mol Al

45 Mol MgO

A	7.6604	ALPHA	+90.0000
B	7.6604	BETA	+90.0000
C	2.9300	GAMMA	+120.0000
V	+149.20134		

D(/385/)	H	K	L	D(/385/)
6.68195	+1	+0	+0	6.63413
3.83384	+1	+1	+0	3.83022
3.32038	+2	+0	+0	3.31716
2.68465	+1	+0	+1	2.68421
2.50647	+2	+1	+0	2.50747
2.33242	+1	+1	+1	2.33210
2.19870	+2	+0	+1	2.19822
1.60780	+2	+2	+1	1.60335
1.52003	+3	+2	+0	1.52447
1.46242	+0	+0	+2	1.46244
1.44568	+4	+1	+1	1.44574

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7.6604	PLUS/MINUS	0.02154
B	7.6604	PLUS/MINUS	0.02154
C	2.9300	PLUS/MINUS	0.00434

Ausgangsgemisch

15 Mol Si
20 Mol Al
65 Mol MgO

A	7.6225	ALPHA	+90.0000		
B	7.6225	BETA	+90.0000		
C	2.9173	GAMMA	+120.0000		
V	+145.5743				
	D(1/085/)	H	K	L	D(1/8EP/)
	6.60744	+1	+0	+0	6.60744
	3.80553	+1	+1	+0	3.80553
	3.29628	+2	+0	+0	3.29628
	2.66911	+1	+0	+1	2.66911
	2.49468	+2	+1	+0	2.49468
	2.31513	+1	+1	+1	2.31513
	2.13214	+2	+0	+1	2.13214
	1.89999	+2	+1	+1	1.89999
	1.83396	+3	+1	+0	1.83396
	1.75620	+3	+0	+1	1.75620
	1.59455	+2	+2	+1	1.59455
	1.55114	+3	+1	+1	1.55114
	1.51509	+3	+2	+0	1.51509
	1.45883	+3	+0	+2	1.45883
	1.43477	+4	+1	+0	1.43477
	1.34402	+3	+2	+1	1.34402

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6225	PLUS/MINUS	0.00750
B	7.6225	PLUS/MINUS	0.00750
C	2.9173	PLUS/MINUS	0.00287

Ausgangsgemisch

5 Mol Si
60 Mol Al
35 Mol MgO

A	7.6329	ALPHA	+90.0000
B	7.6329	BETA	+90.0000
C	2.9241	GAMMA	+120.0000
V	+147.69166		
D(1/085/)	4	K	L
6.61978	+1	+0	+0
3.81152	+1	+1	+0
3.29329	+2	+0	+0
2.67104	+1	+0	+1
2.49468	+2	+1	+0
2.32186	+1	+1	+1
2.19486	+2	+0	+1
1.99905	+2	+1	+1
1.75694	+3	+0	+1
1.60063	+2	+2	+1
1.55593	+3	+1	+1
1.51442	+3	+2	+0
1.44218	+4	+1	+0
1.34319	+3	+2	+1
1.32550	+5	+0	+0

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6329	PLUS/MINUS	0.00594
B	7.6329	PLUS/MINUS	0.00594
C	2.9241	PLUS/MINUS	0.00611

Ausgangsgemisch

55 Mol Si
40 Mol Al
5 Mol MgO

a	7.6238	ALPHA	+90.0000		
b	7.6238	BETA	+90.0000		
c	2.9169	GAMMA	+120.0000		
v	+146.92372				
	D(1/085/)	H	K	L	D(1/8EP/)
	6.61978	+1	+0	+0	6.61978
	3.80553	+1	+1	+0	3.80553
	3.29628	+2	+0	+0	3.29628
	2.66911	+1	+0	+1	2.66911
	2.49301	+2	+1	+0	2.49301
	2.18344	+2	+0	+1	2.18344
	1.90186	+2	+2	+0	1.90186
	1.82924	+3	+1	+0	1.82924
	1.75694	+3	+0	+1	1.75694
	1.59766	+2	+2	+1	1.59766
	1.51442	+3	+2	+0	1.51442
	1.45883	+3	+0	+2	1.45883
	1.44369	+4	+1	+0	1.44369
	1.34912	+3	+2	+1	1.34912
	1.29297	+4	+1	+1	1.29297

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6238	PLUS/MINUS	0.00210
B	7.6238	PLUS/MINUS	0.00210
C	2.9169	PLUS/MINUS	0.00367

Ausgangsgemisch

55 Mol Si
30 Mol Al
15 Mol MgO

A	7.6315	ALPHA	+90.0000
B	7.6315	BETA	+90.0000
C	2.9283	GAMMA	+120.0000
V	+147.69166		
D(1/085/)	H	K	L
6.60744	+1	+0	+0
3.81357	+1	+1	+0
3.30328	+2	+0	+0
2.67491	+1	+0	+1
2.49972	+2	+1	+0
2.32186	+1	+1	+1
1.75456	+3	+0	+1
1.59955	+2	+2	+1
1.51505	+3	+2	+0
1.46449	+3	+0	+2
1.44268	+4	+1	+0
1.34370	+3	+2	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	7.6315	PLUS/MINUS	0.00512
B	7.6315	PLUS/MINUS	0.00512
C	2.9283	PLUS/MINUS	0.00176

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

6,9 Mol Al

A	7,6713	ALPHA	+90,0000
B	7,6713	BETA	+90,0000
C	2,9737	GAMMA	+120,0000
V	+151,55004		
D(/DBS/)	H	K	L
6,65694	+1	+0	+0
3,84200	+1	+1	+0
3,32030	+2	+0	+0
2,71030	+1	+0	+1
2,51155	+2	+1	+0
2,34705	+1	+1	+1
2,21680	+2	+0	+1
1,92173	+2	+1	+1
1,84135	+3	+1	+0
1,77605	+3	+0	+1
1,61172	+2	+2	+1
1,56673	+3	+1	+1
1,52342	+3	+2	+0
1,48708	+0	+0	+2
1,45070	+1	+0	+2
D(/BER/)			
6,64352			
3,83564			
3,32176			
2,71417			
2,51101			
2,35011			
2,21557			
1,91851			
1,84258			
1,77611			
1,61170			
1,56627			
1,52413			
1,48683			
1,45093			

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7,6713	PLUS/MINUS	0,00786
B	7,6713	PLUS/MINUS	0,00786
C	2,9737	PLUS/MINUS	0,00305

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

10,4 Mol Al

A	7,7071	ALPHA	+90,0000
B	7,7071	BETA	+90,0000
C	2,9513	GAMMA	+120,0000
V	+152,87548		
D(/DBS/)	H	K	L
6,68195	+1	+0	+0
3,85845	+1	+1	+0
3,33256	+2	+0	+0
2,72634	+1	+0	+1
2,52179	+2	+1	+0
2,36188	+1	+1	+1
2,22728	+2	+0	+1
1,92942	+2	+1	+1
1,85188	+3	+1	+0
1,78576	+3	+0	+1
1,62082	+2	+2	+1
1,57403	+3	+1	+1
1,49570	+0	+0	+2
1,45577	+4	+1	+0
D(/BER/)			
6,67456			
3,85356			
3,33728			
2,72968			
2,52275			
2,36293			
2,22746			
1,92847			
1,85119			
1,78520			
1,61982			
1,57413			
1,49563			
1,45651			

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7,7071	PLUS/MINUS	0,00597
B	7,7071	PLUS/MINUS	0,00597
C	2,9513	PLUS/MINUS	0,00232

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

15,5 Mol Al

A	7,0829	ALPHA	+90,0000
B	7,0829	BETA	+90,0000
C	2,9854	GAMMA	+120,0000
V	+152,56857		
D(/DBS/)	H	K	L
6,65694	+1	+0	+0
3,84200	+1	+1	+0
3,32640	+2	+0	+0
2,71829	+1	+0	+1
2,51490	+2	+1	+0
2,35296	+1	+1	+1
2,21741	+3	+0	+0
1,92173	+2	+2	+0
1,84483	+3	+1	+0
1,78089	+3	+0	+1
1,61565	+2	+2	+1
1,57037	+3	+1	+1
1,52500	+3	+2	+0
1,49353	+0	+0	+2
1,45171	+4	+1	+0
D(/BER/)			
6,65291			
3,84136			
3,32645			
2,72358			
2,51456			
2,35705			
2,21764			
1,92053			
1,84513			
1,78218			
1,61514			
1,56955			
1,52628			
1,49260			
1,45178			

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7,0829	PLUS/MINUS	0,00628
B	7,0829	PLUS/MINUS	0,00628
C	2,9854	PLUS/MINUS	0,00244

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

24,4 Mol Al

A	7,7086	ALPHA	+90,0000
B	7,7086	BETA	+90,0000
C	2,9030	GAMMA	+120,0000
V	+150,02583		
D(/DBS/)	H	K	L
6,67195	+1	+0	+0
3,85045	+1	+1	+0
3,33069	+2	+0	+0
2,72028	+1	+0	+1
2,52572	+2	+1	+0
2,36188	+1	+1	+1
2,22728	+2	+0	+1
1,92750	+2	+2	+0
1,85188	+3	+1	+0
1,78576	+3	+0	+1
1,62082	+2	+2	+1
1,57525	+3	+1	+1
1,52140	+3	+2	+0
1,49678	+0	+0	+2
1,45577	+4	+1	+0
D(/BER/)			
6,67583			
3,85429			
3,33791			
2,73112			
2,52729			
2,36398			
2,22839			
1,92715			
1,85184			
1,78579			
1,62032			
1,57461			
1,52117			
1,49652			
1,45673			

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARTABWEICHUNG

A	7,7086	PLUS/MINUS	0,00444
B	7,7086	PLUS/MINUS	0,00444
C	2,9030	PLUS/MINUS	0,00172

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

4.9 Mol Al

A	7.6517	ALPHA	+90.0000	
B	7.6517	BETA	+90.0000	
C	2.9346	GAPHA	+120.0000	
V	+146.80033			
D/(FBS/)	H	L	D/(FBS/)	
6.60748	+1	+0	+0	6.60891
3.81761	+1	+1	+0	3.81566
2.30227	+0	+0	+0	2.30446
2.67491	+1	+0	+1	2.67696
2.49904	+2	+1	+0	2.49793
2.32374	+1	+1	+1	2.32283
2.19359	+2	+0	+1	2.19142
1.70655	+2	+2	+0	1.70723
1.83268	+3	+1	+0	1.83298
1.76613	+3	+0	+1	1.76602
1.55766	+2	+2	+1	1.55863
1.55356	+3	+1	+1	1.55364
1.51465	+3	+2	+0	1.51619
1.46396	+0	+0	+0	1.46394
1.44260	+4	+1	+2	1.44218

GITTERKONSTANTEN MIT STREIFENABTREICHUNG

A	7.6313	PLUS/MINUS	0.00376
B	7.6313	PLUS/MINUS	0.00376
C	2.9219	PLUS/MINUS	0.00144

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

6.7 Mol Al

A	7.6518	ALPHA	+90.0000
B	7.6518	BETA	+90.0000
C	2.9346	GAMMA	+120.0000
V	+146.80033		
D/(FBS/)	H	L	D/(FBS/)
6.63212	+1	+1	6.62667
3.82977	+1	+1	3.82591
3.31130	+2	+0	3.31233
2.68465	+1	+0	2.68213
2.50478	+2	+1	2.50466
2.32952	+1	+1	2.32844
2.20127	+2	+0	2.19682
1.71316	+2	+2	1.71295
1.83701	+3	+1	1.83791
1.76567	+3	+0	1.76481
1.55274	+2	+2	1.55253
1.55832	+3	+1	1.55764
1.52063	+3	+2	1.52020
1.46603	+0	+0	1.46724
1.44518	+4	+1	1.44600

GITTERKONSTANTEN MIT STREIFENABTREICHUNG

A	7.6518	PLUS/MINUS	0.00555
B	7.6518	PLUS/MINUS	0.00555
C	2.9346	PLUS/MINUS	0.00228

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

6.7 Mol Al

1	7.6629	ALPHA	+90.0000		
2	7.6629	BETA	+90.0000		
3	2.9463	GAMMA	+120.0000		
4	+150.26757				
	D/(FBS/)	H	L	D/(FBS/)	
	6.65694	+1	+0	+0	6.63631
	3.82571	+1	+1	+0	3.83147
	3.30878	+2	+0	+0	3.31815
	2.69445	+1	+0	+1	2.69283
	2.50678	+2	+1	+0	2.50829
	2.20127	+2	+0	+1	2.20813
	1.91886	+2	+2	+0	1.91574
	1.84135	+3	+1	+0	1.84058
	1.76965	+3	+0	+1	1.76899
	1.60829	+2	+2	+1	1.60408
	1.56311	+3	+1	+1	1.56101
	1.52115	+3	+2	+0	1.52247
	1.47279	+0	+0	+2	1.47215
	1.44568	+4	+0	+1	1.44566

GITTERKONSTANTEN MIT STREIFENABTREICHUNG

A	7.6629	PLUS/MINUS	0.01157
B	7.6629	PLUS/MINUS	0.01157
C	2.9463	PLUS/MINUS	0.00465

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

13.3 Mol Al

A	7.6738	ALPHA	+90.0000	
B	7.6738	BETA	+90.0000	
C	2.9465	GAMMA	+120.0000	
V	+150.26757			
D/(FBS/)	H	L	D/(FBS/)	
6.64450	+1	+0	+0	6.64571
3.85021	+1	+1	+0	3.83690
3.32342	+2	+0	+0	3.32295
2.69445	+1	+0	+1	2.69260
2.51496	+2	+1	+0	2.51184
2.20255	+2	+0	+1	2.20462
1.91126	+2	+1	+1	1.91154
1.84135	+3	+1	+0	1.84214
1.77124	+3	+0	+1	1.77065
1.60722	+2	+2	+1	1.60702
1.56371	+3	+1	+1	1.56204
1.52398	+3	+2	+0	1.52463

GITTERKONSTANTEN MIT STREIFENABTREICHUNG

A	7.6738	PLUS/MINUS	0.000929
B	7.6738	PLUS/MINUS	0.000929
C	2.9465	PLUS/MINUS	0.00360

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

15,6 Mol Al

A	7.6630	ALPHA	+90,0000
B	7.6830	BETA	+90,0000
C	2.9540	GAMMA	+120,0000
V	+151,06004		
D(/GRS/)	H	I	L
6.66195	+1	+0	+0
3.85021	+1	+1	+0
3.33256	+2	+0	+0
2.70037	+1	+0	+1
2.51666	+2	+1	+0
2.21159	+2	+0	+1
1.91886	+2	+2	+0
1.84747	+3	+1	+0
1.77204	+3	+0	+1
1.60722	+2	+2	+1
1.52682	+3	+2	+0
1.47752	+0	+0	+2
			1.47679

GITTEKORSTAEL MIT STAELARTBEIHEUNG

A	7.6830	PLUS/PLUS	0.01370
B	7.6830	PLUS/PLUS	0.01370
C	2.9540	PLUS/PLUS	0.00527

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

15,6 Mol Al

A	7.6951	ALPHA	+90,0000
B	7.6951	BETA	+90,0000
C	2.9980	GAMMA	+120,0000
V	+153,74003		
D(/GRS/)	H	I	L
6.68195	+1	+0	+0
3.85021	+1	+1	+0
3.33256	+2	+0	+0
2.73241	+1	+0	+1
2.51666	+2	+1	+0
2.22728	+2	+0	+1
1.92461	+2	+2	+0
1.84747	+3	+1	+0
1.78739	+3	+0	+1
1.62147	+2	+2	+1
1.52682	+3	+2	+0
1.49787	+0	+0	+2
1.46293	+1	+0	+2
			1.46240

GITTEKORSTAEL MIT STAELARTBEIHEUNG

A	7.6951	PLUS/PLUS	0.00194
B	7.6951	PLUS/PLUS	0.00194
C	2.9980	PLUS/PLUS	0.00340

Ausgangsgemisch

10,0 Mol Si

24,4 Mol Al

A	7.7283	ALPHA	+90,0000
B	7.7283	BETA	+90,0000
C	2.9996	GAMMA	+120,0000
V	+155,18150		
D(/GRS/)	H	I	L
6.71981	+1	+0	+0
3.66672	+1	+1	+0
3.34792	+2	+0	+0
2.73850	+1	+0	+1
2.52867	+2	+1	+0
2.36786	+1	+1	+1
2.23256	+2	+0	+1
1.93330	+2	+1	+1
1.85541	+3	+1	+0
1.78230	+3	+0	+1
1.62541	+2	+2	+1
1.57832	+3	+1	+1
1.53485	+3	+2	+0
1.49051	+0	+0	+2
1.46036	+4	+1	+0
			1.46002

GITTEKORSTAEL MIT STAELARTBEIHEUNG

A	7.7283	PLUS/PLUS	0.00914
B	7.7283	PLUS/PLUS	0.00914
C	2.9996	PLUS/PLUS	0.00356

Indizierung der Röntgendiagramme einiger Sialone, die nicht in Siliciumnitridgittern kristallisieren

Ausgangsgemisch

10 Mol Si

85 Mol Al

5 Mol MgO

A	5.2791	ALPHA	+90.0000
B	6.4801	BETA	+90.0000
C	4.9168	GAMMA	+90.0000
V	+169.20059		
D(1085/)	H	K	L
2.69445	+0	+2	+1
2.63671	+2	+0	+0
2.41692	+1	+2	+1
2.09182	+1	+1	+2
2.00391	+1	+3	+0
1.60657	+3	+1	+1
1.52172	+1	+1	+3
1.41306	+1	+2	+3
1.32753	+2	+4	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.2791	PLUS/MINUS	0.01889
B	6.4801	PLUS/MINUS	0.02318
C	4.9168	PLUS/MINUS	0.01759

Ausgangsgemisch

5 Mol Si

90 Mol Al

5 Mol MgO

A	5.2534	ALPHA	+90.0000
B	6.4876	BETA	+90.0000
C	4.9415	GAMMA	+90.0000
V	+169.41560		
D(1085/)	H	K	L
2.69839	+0	+2	+1
2.63671	+2	+0	+0
2.42163	+2	+1	+0
1.99268	+1	+3	+0
1.52637	+1	+1	+3
1.41543	+1	+2	+3
1.33079	+2	+4	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.2534	PLUS/MINUS	0.01795
B	6.4876	PLUS/MINUS	0.02217
C	4.9415	PLUS/MINUS	0.01689

Ausgangsgemisch

5 Mol Si

80 Mol Al

15 Mol MgO

A	5.3090	ALPHA	+90.0000
B	6.4573	BETA	+90.0000
C	4.9955	GAMMA	+90.0000
V	+171.32617		
D(1085/)	H	K	L
2.76241	+1	+2	+0
2.70235	+3	+2	+1
2.62734	+2	+0	+0
2.49408	+0	+0	+2
2.40291	+1	+2	+1
2.22203	+2	+1	+1
1.97764	+1	+3	+0
1.95011	+1	+2	+2
1.41259	+2	+0	+3
1.32956	+2	+4	+1

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.3090	PLUS/MINUS	0.02709
B	6.4573	PLUS/MINUS	0.03296
C	4.9955	PLUS/MINUS	0.02951

Ausgangsgemisch

5 Mol Si

70 Mol Al

25 Mol MgO

A	5.5548	ALPHA	+90.0000
B	6.6666	BETA	+90.0000
C	5.1543	GAMMA	+90.0000
V	+192.45324		
D(1085/)	H	K	L
2.73199	+0	+2	+1
2.57433	+0	+0	+2
2.51496	+1	+2	+1
2.45679	+2	+0	+1
2.41067	+0	+1	+2
2.22672	+1	+1	+2
1.85719	+3	+0	+0
1.52911	+0	+2	+3
1.49951	+3	+0	+2
1.33448	+2	+4	+2

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.5548	PLUS/MINUS	0.02275
B	6.6666	PLUS/MINUS	0.03400
C	5.1543	PLUS/MINUS	0.02577

Ausgangsgemisch

10 Mol Si

60 Mol Al

30 Mol MgO

A	5.2649	ALPHA	+20.0000
B	13.4955	BETA	+40.0000
C	5.0037	GAMMA	+90.0000
V	+355.6339		

D (/385/)	H	K	L	D (/REF/)
4.54053	+0	+1	+1	4.54181
2.77947	+0	+4	+1	2.76794
2.69052	+0	+5	+0	2.69949
2.63671	+2	+0	+0	2.63246
2.57433	+2	+1	+0	2.58379
2.51137	+0	+0	+2	2.51187
2.48302	+1	+4	+1	2.47072
2.39827	+1	+5	+0	2.40242
2.34705	+0	+2	+2	2.34591
2.26074	+1	+0	+2	2.25971
2.22072	+1	+1	+2	2.22570
2.16597	+1	+5	+1	2.16574
2.01022	+1	+3	+2	2.01939
1.93330	+0	+7	+0	1.92450
1.86560	+0	+5	+2	1.83511
1.80055	+0	+7	+1	1.79447
1.53312	+1	+9	+1	1.52906
1.52115	+0	+7	+2	1.52740
1.49570	+0	+4	+3	1.49527
1.46810	+1	+7	+2	1.46691
1.43237	+3	+1	+2	1.42867
1.41717	+0	+0	+3	1.41548
1.37959	+2	+2	+3	1.37919
1.36467	+3	+3	+2	1.36967
1.33170	+3	+6	+1	1.33372

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.2649	PLUS/MINUS	0.02072
B	13.4955	PLUS/MINUS	0.05313
C	5.0037	PLUS/MINUS	0.01969

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

26.7 Mol Al

13.3 Mol MgO

A	16.0533	ALPHA	+40.0000
B	16.0533	BETA	+40.0000
C	8.6695	GAMMA	+120.0000
V	+1937.3221		

D (/385/)	H	K	L	D (/REF/)
14.02907	+1	+0	+0	13.50964
2.77568	+5	+0	+0	2.78193
2.61804	+4	+2	+0	2.62868
2.59478	+5	+1	+0	2.60825
2.40446	+5	+1	+1	2.40061
2.34411	+2	+2	+3	2.24592
2.31227	+3	+1	+3	2.21325
2.22203	+4	+0	+3	2.22287
2.15604	+5	+2	+1	2.15730
1.84835	+7	+1	+0	1.84238
1.79230	+5	+2	+4	1.79223
1.68509	+2	+3	+4	1.68472
1.53600	+7	+3	+1	1.54008
1.51778	+8	+2	+0	1.51767
1.49245	+8	+2	+1	1.49499

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	16.0533	PLUS/MINUS	0.04825
B	16.0533	PLUS/MINUS	0.04825
C	8.6695	PLUS/MINUS	0.02605

Ausgangsgemisch

10 Mol Si

67 Mol Al

A	9.1704	ALPHA	+40.0000
B	14.1819	BETA	+40.0000
C	12.1433	GAMMA	+40.0000
V	+1512.39594		

D (/385/)	H	K	L	D (/REF/)
2.70632	+1	+5	+0	2.71002
2.64615	+1	+5	+1	2.64498
2.49972	+2	+1	+0	2.49257
2.41592	+2	+5	+0	2.41329
2.37690	+2	+2	+4	2.38535
1.83355	+2	+7	+1	1.83240
1.56011	+3	+7	+3	1.55928
1.53025	+5	+5	+1	1.52983
1.41734	+0	+10	+0	1.41811
1.32997	+1	+1	+0	1.32930
1.30527	+5	+5	+4	1.36894

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	9.1704	PLUS/MINUS	0.01647
B	14.1819	PLUS/MINUS	0.02547
C	12.1433	PLUS/MINUS	0.02182

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

26.7 Mol Al

13.3 Mol MgO

A	5.2517	ALPHA	+20.0000
B	13.8199	BETA	+40.0000
C	5.0252	GAMMA	+90.0000
V	+354.51424		

D (/385/)	H	K	L	D (/REF/)
13.97368	+0	+1	+0	13.93254
2.77568	+0	+5	+0	2.76552
2.61904	+2	+0	+0	2.62593
2.55056	+2	+1	+0	2.57935
2.50478	+1	+4	+1	2.50344
2.44869	+1	+3	+0	2.44749
2.40446	+0	+5	+1	2.42330
2.37690	+0	+2	+2	2.36077
2.34503	+2	+1	+1	2.32713
2.30742	+0	+6	+0	2.30543
2.22203	+1	+1	+2	2.23603
2.15604	+1	+2	+2	2.15323
1.96993	+0	+7	+0	1.97690
1.84835	+1	+7	+0	1.84946
1.81985	+2	+0	+2	1.81546
1.78903	+2	+5	+1	1.75084
1.68223	+2	+3	+2	1.64550
1.51540	+2	+5	+2	1.51759
1.49029	+1	+7	+2	1.44922
1.38623	+2	+6	+1	1.39790
1.36799	+3	+3	+2	1.37120
1.33160	+0	+10	+1	1.33367
1.31469	+4	+0	+0	1.31256

GITTERKONSTANTEN MIT STANDARDABWEICHUNG

A	5.2517	PLUS/MINUS	0.02463
B	13.8199	PLUS/MINUS	0.06493
C	5.0252	PLUS/MINUS	0.02361

Ausgangsgemisch

10.0 Mol Si

15.6 Mol Al

7.8 Mol MgO

Ausgangsgemisch

21 Mol Si

32 Mol Al

47 Mol MgO

A	16.1251	ALFMA	+51.0000
B	16.1251	BETA	+51.0000
C	8.7143	GAMMA	+12.0000
V	+2182.3150		
D(I/F/S/)	1	1	1
14.02907	+1	+0	+0
4.35857	+0	+0	+2
3.89597	+3	+1	+0
3.38224	+2	+1	+2
2.89837	+3	+1	+2
2.78198	+5	+0	+0
2.62547	+4	+2	+0
2.55480	+2	+1	+3
2.51325	+5	+1	+0
2.41379	+5	+1	+1
2.37807	+6	+0	+0
2.27278	+4	+0	+3
2.16592	+5	+2	+1
2.09413	+4	+1	+3
1.85364	+7	+1	+0
1.52228	+5	+4	+3
1.49570	+8	+0	+3

GITTELFESTIGKEIT MIT STÄHLERZUGLEICHHEIT

A	16.1251	FLUSS/PLAS	0.05584
B	16.1251	FLUSS/PLAS	0.05584
C	8.7143	FLUSS/PLAS	0.03018

Ausgangsgemisch

33 Mol Si

42 Mol Al

25 Mol MgO

A	16.5628	ALFMA	+51.0000
B	16.5628	BETA	+51.0000
C	8.0107	GAMMA	+12.0000
V	+2092.1700		
D(I/F/S/)	1	1	1
2.35411	+4	+0	+1
2.75466	+4	+0	+2
2.62547	+3	+5	+1
2.56007	+4	+1	+2
2.51496	+3	+0	+3
2.41223	+5	+0	+2
2.35296	+4	+3	+0
2.32807	+3	+3	+2
2.22992	+5	+1	+2
2.16592	+1	+0	+4
1.97500	+6	+2	+0
1.85719	+7	+1	+1
1.79849	+5	+4	+1
1.69364	+4	+4	+3
1.54160	+6	+4	+2
1.52659	+7	+3	+2
1.45678	+9	+0	+2

GITTELFESTIGKEIT MIT STÄHLERZUGLEICHHEIT

A	16.5628	FLUSS/PLAS	0.07269
B	16.5628	FLUSS/PLAS	0.07269
C	8.0107	FLUSS/PLAS	0.03867

A	16.4751	ALFMA	+51.0000
B	16.4751	BETA	+51.0000
C	8.0724	GAMMA	+12.0000
V	+2177.3565		
D(I/F/S/)	1	1	1
14.02907	+1	+0	+0
4.35857	+2	+0	+0
4.35378	+0	+0	+7
3.91714	+3	+1	+0
3.76258	+1	+1	+2
3.12028	+4	+0	+1
2.71451	+4	+1	+1
2.87114	+1	+0	+0
2.77619	+4	+0	+2
2.62361	+3	+3	+1
2.55533	+5	+1	+0
2.51325	+3	+0	+0
2.44768	+5	+1	+1
2.41379	+5	+0	+2
2.32952	+3	+0	+2
2.22092	+5	+1	+2
2.17065	+1	+0	+4
2.05644	+0	+0	+7
2.02856	+5	+2	+5
1.97007	+0	+2	+1
1.85108	+0	+0	+0
1.76071	+0	+0	+1
1.67742	+0	+0	+0
1.56780	+0	+1	+0
1.43281	+7	+1	+0

GITTELFESTIGKEIT MIT STÄHLERZUGLEICHHEIT

A	16.4881	FLUSS/PLAS	0.09960
B	16.4881	FLUSS/PLAS	0.09969
C	8.8024	FLUSS/PLAS	0.05322

Ausgangsgemisch

34 Mol Si

7 Mol Al

59 Mol MgO

A	16.5532	ALFMA	+51.0000
B	16.5532	BETA	+51.0000
C	8.0121	GAMMA	+12.0000
V	+2021.1667		
D(I/F/S/)	1	1	1
2.78619	+4	+0	+0
2.62547	+3	+3	+1
2.51496	+3	+1	+0
2.41379	+5	+0	+2
2.22092	+5	+1	+2
2.17060	+1	+0	+4
2.07112	+3	+0	+7
1.85596	+5	+3	+2
1.52455	+3	+1	+0
1.49787	+0	+0	+0

GITTELFESTIGKEIT MIT STÄHLERZUGLEICHHEIT

A	16.5532	FLUSS/PLAS	0.05196
B	16.5532	FLUSS/PLAS	0.05196
C	8.0121	FLUSS/PLAS	0.02766

Ausgangsgemisch

70 Mol Si

20 Mol Al

10 Mol MgO

d(obs)	H	K	L	d(ber)
4.6708	1	1	1	4.6403
3.5688	2	1	0	3.5943
2.8488	2	2	0	2.8416
2.4295	3	1	1	2.4233
2.0145	4	0	0	2.0093
1.6394	4	2	2	1.6406
1.5477	5	1	1	1.5468
1.4212	4	4	0	1.4208

Gitterkonstanten mit Standardabweichung

$$a = 8.0446 \pm 0.0315$$

$$b = 8.0446 \pm 0.0315$$

$$c = 8.0446 \pm 0.0315$$

Ausgangsgemisch

62 Mol Si

25 Mol Al

13 Mol MgO

d(obs)	H	K	L	d(ber)
4.6708	1	1	1	4.6725
2.8622	2	2	0	2.8613
2.4423	3	1	1	2.4401
2.0230	4	0	0	2.0233
1.6502	4	2	2	1.6520
1.5559	5	1	1	1.5575
1.4308	4	4	0	1.4307

Gitterkonstanten mit Standardabweichung

$$a = b = c = 8.0915 \pm 0.0057$$

L e b e n s l a u f

26.8.1948	geboren in Coburg / Bayern
1954 - 1958	Besuch der Volksschule am Bayernplatz in München
1958 - 1967	Besuch des Maximiliansgymnasiums in München
Juli 1967	Abitur
1967 - 1969	Wehrdienst in Starnberg
Sommer 1969	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
März 1971	Diplom-Vorprüfung
Juli 1973	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1973 - März 1974	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß
März 1974 - September 1977	Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß
Seit 1.3.1975	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten

